

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**GUILHERME ARRUDA SANTOS**

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS A BASE DE Ni E  
NiCo ELETRODEPOSITADOS PARA DETECÇÃO DE PROCESSOS DE  
FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO**

**Curitiba  
MARÇO – 2011**

**GUILHERME ARRUDA SANTOS**

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS A BASE DE Ni E  
NiCo (LIGA ELETRODEPOSITADA) PARA DETECÇÃO DE PROCESSOS  
DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO**

**Dissertação apresentada como requisito  
parcial à obtenção de grau de Mestre. Área  
de concentração: Engenharia e Ciência  
dos Materiais, Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia e Ciência dos  
Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia,  
Universidade Federal do Paraná.**

**Orientadora: Prof. Dr. Cláudia E. B. Marino**

**Curitiba  
MARÇO – 2011**

Dedico esta dissertação aos meus pais Leila e Celso que acima de tudo me amaram e me apoiaram para que eu concluísse mais essa etapa da vida, sem vocês nada teria sentido.

A minha Vó Marília que me apoiou e me permitiu chegar onde estou. Aos meus irmãos Luciane, Karla e Celso pelo imenso apoio e ajuda. E a minha noiva Carol, que fez os momentos mais difíceis se tornarem coisas simples e acima de tudo me amou e me ajudou intensamente.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de utilizar esse espaço para retribuir com meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho:

A Deus, que me deu forças e sempre me guiou para o caminho mais correto.

A minha orientadora e acima de tudo Amiga, Prof.<sup>a</sup> Dra. Cláudia Eliana Bruno Marino, pela oportunidade de desenvolver este projeto, pelo crescimento profissional e humano. Por ter me acolhido, e me apoiado nos momentos de indecisão e sendo acima de tudo minha professora nos momentos de orientação.

A minha amiga Luciana, que cedeu seu tempo para discutir e me apoiar, sendo muito companheira em todos os momentos.

As amigas Lilian e Aleksandra pela amizade, pelas discussões e ajuda.

A todos os amigos que fiz dentro do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA), Eveline, Nice, Vanessa, Tatiana, Renata, Alisson, Célia e Patrícia que me ajudaram imensamente em todos os sentidos.

Ao Prof.<sup>o</sup> Dr. Haroldo Araújo Ponte pela ajuda e apoio.

A Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE, pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Eletroquímica Aplicada e Polímeros (LEAP), que abriu as portas e permitiu a realização de ensaios em seus equipamentos.

Ao Grupo de Química de Materiais (GQM) e ao laboratório de Óptica de raios-X e instrumentação, pela realização dos ensaios de Difractometria de raios-X (DRX).

Ao Lactec pela realização dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, por conceder uma bolsa de mestrado, sem este apoio certamente as barreiras seriam maiores.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Corrosão galvânica gerada por meio do contato de cobre com aço galvanizado_____	25
<b>Figura 2</b> – Corrosão por fresta em estrutura metálica_____	26
<b>Figura 3</b> – Corrosão por pite, sob um aço 13Cr-2Ni a 0,1 °C_____	27
<b>Figura 4</b> – Corrosão por CO <sub>2</sub> _____	28
<b>Figura 5</b> – Corrosão por cavitação em um rotor de bomba_____	29
<b>Figura 6</b> – Corrosão por fadiga_____	29
<b>Figura 7</b> – Corrosão sob tensão_____	30
<b>Figura 8</b> – Porcentagem de concentração das espécies H <sub>2</sub> S, HS <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> <sup>-</sup> em função do pH em meio aquoso _____	32
<b>Figura 9</b> – Processo de evolução e adsorção do hidrogênio_____	34
<b>Figura 10</b> – Tipos de danos gerados por hidrogênio_____	37
<b>Figura 11</b> – Trinca induzida por hidrogênio em aço API 5Lx52 _____	38
<b>Figura 12</b> – Trinca induzida por hidrogênio e orientada sob tensões_____	38
<b>Figura 13</b> – Trinca induzida por sulfetos e acelerada por tensões_____	39
<b>Figura 14</b> – Mecanismo de formação de gás hidrogênio_____	40

<b>Figura 15</b> – Célula de niquelação (parte superior) e célula de leitura (parte inferior) pelo método de tsubakino. _____	49
<b>Figura 16</b> – Corte Transversal de uma célula de <i>Barnacle</i> para detecção de hidrogênio em aço. _____	50
<b>Figura 17</b> – Célula de <i>Barnacle</i> em bancada _____	51
<b>Figura 18</b> – Representação esquemática do sensor proposto instalado na estrutura exposta a geração de hidrogênio _____	52
<b>Figura 19</b> – Diagrama de Pourbaix do sistema Ni-H <sub>2</sub> O à 25 °C _____	56
<b>Figura 20</b> – Diagrama de Pourbaix para o sistema Co-H <sub>2</sub> O à 25 °C _____	57
<b>Figura 21</b> – Fotografia da célula de três eletrodos _____	65
<b>Figura 22</b> – Fotografia do eletrodo de Referência _____	66
<b>Figura 23</b> – Fotografia do eletrodo de Auxiliar – Contra Eletrodo _____	66
<b>Figura 24</b> – Fotografia do eletrodo de Trabalho _____	66
<b>Figura 25</b> – Perturbação em um experimento de voltametria cíclica _____	68
<b>Figura 26</b> – Voltamograma cíclico para um par redox reversível $O + Ne^- \leftrightarrow R$ _____	68
<b>Figura 27</b> – Técnica de controle de corrente _____	70
<b>Figura 28</b> – Esquema da célula de permeação (CDS) _____	71
<b>Figura 29</b> – Esquema de incidência de raios-X _____	72

<b>Figura 30</b> – Fotografia do sistema de eletrodeposição de níquel e da liga níquel-cobalto sobre aço inoxidável 316	75
<b>Figura 31</b> – Fotografia da bancada de experimentos	76
<b>Figura 32</b> – Fotografia dos eletrodos de Trabalho (CDS)	78
<b>Figura 33</b> – Fotografia da célula de Devanathan –Stachurski (CDS	79
<b>Figura 34</b> – Fotografia da bancada de experimentos – CDS	79
<b>Figura 35</b> - Voltamograma cíclico do eletrodo M316 em solução de 0,1 mol/L de NaOH (pH 13), antes (I) e depois (II) do ciclo de carregamento de hidrogênio, entre potenciais -1,5 V a 1,0 V com velocidade de varredura igual a 10mV/s.	82
<b>Figura 36</b> - Micrografia da superfície do eletrodo M316 – antes (a) e depois (b) do ciclo de carregamento de hidrogênio – aumento de 3000x	84
<b>Figura 37</b> - Difratoograma de raios-X do eletrodo M316 antes dos ciclos de carregamento de hidrogênio.	85
<b>Figura 38</b> - Difratoograma de raios-X do eletrodo M316 depois dos ciclos de carregamento de hidrogênio.	86
<b>Figura 39</b> - Voltamogramas cíclicos do eletrodo NiM316 em solução de 0,1 mol/L de NaOH e pH 13, antes (I) e depois (II) dos ciclos de carregamento de hidrogênio, entre potenciais -1,5 V a 1,0 V com velocidade de varredura igual 10mV/s.	88
<b>Figura 40</b> - Representação esquemática das diferentes fases encontradas no hidróxido de níquel.	89

**Figura 41** – Esquematização do processo de eletrodeposição na superfície do substrato\_\_\_\_\_90

**Figura 42** – Esquematização da formação do  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  na superfície do NiM316.\_\_\_\_\_90

**Figura 43** - Voltamograma cíclico do eletrodo NiM316 na região A em solução de 0,1 mol/L de NaOH e pH 13, antes (I) e depois (II) dos ciclos de carregamento de hidrogênio, entre potenciais -1,5 V a 1,0 V com velocidade de varredura igual 10 mV/s.\_\_\_\_\_91

**Figura 44** - Voltamograma cíclico do eletrodo NiM316 na região C em solução de 0,1 mol/L de NaOH e pH 13, antes (I) e depois (II) dos ciclos de carregamento de hidrogênio, entre potenciais -1,5 V a 1,0 V com velocidade de varredura igual 10 mV/s.\_\_\_\_\_92

**Figura 45** – Representação da superfície após sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio\_\_\_\_\_92

**Figura 46** – Representação da superfície durante aplicação da técnica de voltametria cíclica\_\_\_\_\_93

**Figura 47-** Potencial de circuito aberto do eletrodo NiM316 em solução de NaOH 0,1 mol/L, com pH=13 a 22 °C, após cronopotenciometria de 10 minutos, sob densidades de correntes catódicas de (a) 40 mA/cm<sup>2</sup>, (b) 60 mA/cm<sup>2</sup> e (c) 80 mA/cm<sup>2</sup>.\_\_\_\_\_94

**Figura 48** – Representação da superfície durante o carregamento catódico de hidrogênio.\_\_\_\_\_96

**Figura 49** - Variação do potencial de circuito aberto do eletrodo NiM316 em solução de NaOH 0,1 mol/L, com pH=13 a 22 °C.\_\_\_\_\_98



**Figura 50** - Micrografia do eletrodo NiM316 – antes (a) e depois (b) dos carregamentos de hidrogênio - aumento de 3000x.\_\_\_\_\_100

**Figura 51** - Difratoograma de raios - X do eletrodo NiM316 antes do ciclo de carregamento de hidrogênio.\_\_\_\_\_101

**Figura 52** - Difratoograma de raios - X do eletrodo NiM316 depois do ciclo de carregamento de hidrogênio\_\_\_\_\_103

**Figura 53** - Voltamograma cíclico do eletrodo NiSS em solução de 0,1 mol/L de NaOH e pH 13, antes (I) e depois (II) dos ciclos de carregamento de hidrogênio, entre potenciais -1,5 V a 1,0 V com velocidade de varredura igual a 10mV/s.\_\_\_\_\_105

**Figura 54** - Micrografia da superfície do eletrodo NiSS em um aumento de 3000x - antes (a) e depois (b) do ciclo de carregamento de hidrogênio\_\_\_\_107

**Figura 55** - Difratoograma de raios-X do eletrodo NiSS antes do ciclo de carregamento de hidrogênio\_\_\_\_\_108

**Figura 56** - Difratoograma de raios-X do eletrodo NiSS antes do ciclo de carregamento de hidrogênio\_\_\_\_\_110

**Figura 57** - Voltamogramas cíclicos do eletrodo NiCoM316 em solução de 0,1 mol/L de NaOH e pH 13, antes (I) e depois (II) dos ciclos de carregamento de hidrogênio, entre potenciais -1,5 V a 1,5 V com velocidade de varredura igual a 10mV/s.\_\_\_\_\_112

**Figura 58** - Voltamograma cíclico do eletrodo NiCoM316 na região A em solução de 0,1 mol/L de NaOH e pH 13, antes (I) e depois (II) dos ciclos de carregamento de hidrogênio, entre potenciais -1,5 V a 1,5 V com velocidade de varredura igual 10mV/s.\_\_\_\_\_113

**Figura 59** - Voltamograma cíclico do eletrodo NiCoM316 na região C em solução de 0,1 mol/L de NaOH e pH 13, antes (I) e depois (II) dos ciclos de carregamento de hidrogênio, entre potenciais -1,5 V a 1,5 V com velocidade de varredura igual 10mV/s. \_\_\_\_\_ 114

**Figura 60** - Potencial de circuito aberto do eletrodo NiCoM316 em solução de NaOH 0,1 mol/L, com pH=13 a 22 °C, após cronopotenciometria de 10 minutos, sob densidades de correntes catódicas de (a) 40 mA/cm<sup>2</sup>, (b) 60 mA/cm<sup>2</sup> e (c) 80 mA/cm<sup>2</sup>. \_\_\_\_\_ 115

**Figura 61** - Variação do potencial de circuito aberto do eletrodo NiCoM316 em solução de NaOH 0,1 mol/L, com pH=13 a 22 °C. \_\_\_\_\_ 117

**Figura 62** - Micrografia da superfície do eletrodo NiCoM316 em um aumento de 3000x – antes (a) e depois (b) do ciclo de carregamento de hidrogênio \_\_\_\_\_ 119

**Figura 63** - Difratoograma de raios-X do eletrodo NiCoM316 antes do ciclos de carregamento de hidrogênio \_\_\_\_\_ 121

**Figura 64** - Difratoograma de raios-X do eletrodo NiCoM316 depois do ciclos de carregamento de hidrogênio \_\_\_\_\_ 123

**Figura 65** – Curva de Permeação de hidrogênio para os eletrodos NiM316 e NiCoM316, com aplicação de densidade de corrente catódica de 40 mA/cm<sup>2</sup> \_\_\_\_\_ 126

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1** - Valores de Difusividade do hidrogênio em temperatura ambiente\_42

**Tabela 2** – Ciclo de carregamento catódico\_\_\_\_\_70

**Tabela 3** - Composição química em massa do aço inoxidável AISI 316\_\_\_\_\_81

**Tabela 4** - Valores obtidos para potencial de circuito aberto nas condições iniciais (Ciclo 0) no tempo de 10 minutos.\_\_\_\_\_96

**Tabela 5** - Determinação aproximada do diâmetro médio das partículas segundo a lei de Scherrer para o eletrodo NiM316\_\_\_\_\_102

**Tabela 6** – Determinação aproximada do diâmetro médio das partículas segundo a lei de Scherrer para o eletrodo NiM316\_\_\_\_\_104

**Tabela 7** – Comparação entre o diâmetro médio calculado antes e depois dos carregamentos com hidrogênio.\_\_\_\_\_104

**Tabela 8** - Determinação aproximada do diâmetro médio das partículas segundo a lei de Scherrer para o eletrodo NiSS\_\_\_\_\_109

**Tabela 9** - Determinação do diâmetro médio das partículas segundo a lei de Scherrer para o eletrodo NiSS\_\_\_\_\_110

**Tabela 10** – Comparação entre o diâmetro médio calculado antes e depois dos carregamentos com hidrogênio.\_\_\_\_\_111

**Tabela 11** - Determinação do diâmetro médio das partículas segundo a lei de Scherrer para o eletrodo NiCoM316\_\_\_\_\_122

**Tabela 12** - Determinação do diâmetro médio das partículas segundo a lei de Scherrer para o eletrodo NiCoM316\_\_\_\_\_124

**Tabela 13** – Comparação entre o diâmetro médio calculado antes e depois dos carregamentos com hidrogênio.\_\_\_\_\_124

**Tabela 14** – Parâmetros de Permeação de Hidrogênio.\_\_\_\_\_128

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A	Âmpere
$a_H$	Atividade do Hidrogênio
ANP	Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
C	Concentração (g/L)
CFC	Cúbica de face centrada
D	Coeficiente de difusão ( $m^2/s$ )
$e$	Carga do Elétron ( $1,60217646 \times 10^{-19}$ C)
EA	Eletrodo auxiliar
ET	Eletrodo de trabalho
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios -x
EFE	Energia de falha de empilhamento
F	Constante de Faraday ( $\approx 96.500$ C/mol)
HC	Estrutura hexagonal compacta
HIC	Trinca induzida por hidrogênio ( <i>Hydrogen Induced Cracking</i> )
HB	Trinca por empolamento de hidrogênio ( <i>Hydrogen blistering</i> )
J	Fluxo de difusão ( $kgm^{2/s}$ )
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
N	Número de Avogadro ( $6,0221415 \times 10^{23}$ )
OCP	Potencial de circuito aberto ( <i>open circuit potential</i> )
$P_{H_2}$	Pressão equivalente de hidrogênio
R	Constante universal dos gases ( $\approx 0,082$ atm.L $mol^{-1}.K^{-1}$ )
SOHIC	Trinca Induzida por hidrogênio e orientada sob tensões ( <i>oriented hydrogen induced craking</i> )
SSC	Trinca Induzida por hidrogênio e orientada sob tensão de sulfetos ( <i>Sulfide stress cracking</i> )
T	Temperatura (K)
V	Volts
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x
ZTA	Zona termicamente afetada

## RESUMO

Nos últimos anos, o Brasil vem se destacando com a ampliação na prospecção e extração de petróleo. Desta forma há um aumento da incidência dos processos de corrosão e fragilização por hidrogênio em dutos. O principal desafio é como quantificar, de modo seguro, rápido e economicamente viável, a presença de hidrogênio próximo à uma superfície sujeita à corrosão. Sendo assim, esta pesquisa teve como objetivo estudar o comportamento eletroquímico do sistema a base de níquel e liga de níquel-cobalto eletrodepositados em substrato de aço inoxidável AISI 316, sob carregamentos cíclicos de hidrogênio em três densidades de corrente catódica (40, 60 e 80 mA/cm<sup>2</sup>) em três tempos (10, 20 e 30 min), através da variação do seu potencial de circuito aberto (OCP), para verificar a interação destes materiais frente ao hidrogênio. A técnica eletroquímica de voltametria cíclica, e de caracterização, como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios-X (DRX) foram empregadas antes e depois dos ciclos de carregamento de hidrogênio para verificar possíveis alterações nos eletrodos. Como forma complementar, foram realizados ensaios de permeação de hidrogênio utilizando a técnica de Devanathan-Stachurski com o intuito de estimar a sensibilidade e permeabilidade destes materiais. De acordo com as curvas de potencial de circuito aberto obtidas, os eletrodos de níquel eletrodepositado e da liga de níquel-cobalto eletrodepositada apresentaram resposta ao hidrogênio reduzido na superfície já nos estágios iniciais de carregamento. Isto foi constatado com a variação entre o primeiro e o último ciclo de carregamento de hidrogênio para a densidade de corrente catódica de 40 mA/cm<sup>2</sup> no tempo de 10 minutos, sendo mais evidenciada no eletrodo de níquel eletrodepositado ( $\Delta E=0,09$ ), em relação a liga de níquel-cobalto ( $\Delta E=0,03$ ). Além disso, o eletrodo de níquel eletrodepositado apresentou uma maior reversibilidade em relação à liga de níquel-cobalto eletrodepositada. Esta conclusão está sustentada na variação do potencial de equilíbrio (Ciclo 0), onde para o eletrodo de níquel eletrodepositado os valores tendem para valores menos catódicos devido a redução do óxido/hidróxido observada também pela técnica de voltametria cíclica, enquanto que o potencial de equilíbrio para a liga de níquel-cobalto tende para valores mais catódicos indicando que o hidrogênio interage diretamente com a superfície do material. Esta metodologia empregada se mostrou eficiente e de baixo custo, detectando o hidrogênio já nos estágios iniciais de incorporação e permitindo estudar os mecanismos de interação. Já a caracterização por MEV confirmou que os eletrodos não sofreram alterações na morfologia. E pela técnica de DRX o diâmetro médio foi calculado permitindo verificar que o hidrogênio ficou menos retido no eletrodo de níquel eletrodepositado, sendo mais solubilizado no eletrodo de níquel-cobalto. A partir da técnica de permeação de hidrogênio foi observado que os eletrodos apresentaram tempos de detecção semelhantes (27 min), confirmando a hipótese que estes materiais podem ser utilizados como matriz ativa em sensores de hidrogênio.

Palavras-chave: Eletrodeposição, Níquel, Níquel-Cobalto, Sensor de Hidrogênio, Corrosão em Dutos.

## ABSTRACT

In the last years, Brazil has been highlighting with the increase in prospecting and extracting oil. In this way there is an increased incidence of cases of corrosion and hydrogen embrittlement in pipes. The main challenge is how to quantify, safely, fast and economically feasible, the presence of hydrogen near the surface subject to corrosion. Thus, this research aimed to study the behavior electrochemical of the system the base of nickel and nickel alloy-cobalt electrodeposition on a substrate of AISI 316 stainless steel under cyclic loading of hydrogen in three cathodic current densities (40, 60 and 80 mA/cm<sup>2</sup>) in three times (10, 20 and 30 min) through the variation of its open circuit potential (OCP), to verify the interaction of these materials to hydrogen. The electrochemical technique of cyclic voltammetry, and characterization, such as scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were employed before and after the cycles of loading of hydrogen to verify possible changes in the electrodes. As a complement, tests were performed using the hydrogen permeation technique of Devanathan-Stachurski in order to estimate the sensitivity and permeability of these materials. According to the curves open circuit potential obtained, the electrodes of electrodeposited nickel and nickel-cobalt electrodeposited showed reduced response to hydrogen on the surface in the early stages of loading. This was observed with the variation between the first and last loading cycle of hydrogen to the cathode current density of 40 mA/cm<sup>2</sup> in 10 minutes time, being more evident with electrodeposited nickel electrode ( $\Delta E=0.09$  V), for nickel-cobalt ( $\Delta E=0.03$  V). In addition, the electrode nickel electrodes presented greater reversibility in relation to nickel-cobalt electrodeposited. This conclusion is sustained in the variation of potential balance (cycle 0), where for the electrode of electrodeposited nickel values tend to values less due to reduction of the cathode oxide / hydroxide also observed by cyclic voltammetry technique, while the equilibrium potential for nickel-cobalt cathode tends to values indicating that more hydrogen interacts directly with material surface. This methodology was efficient and low cost, detecting hydrogen in the early stages of incorporation and allowing the study of the mechanisms of interaction. Already the characterization by SEM confirmed that the electrodes were not changed in morphology. By XRD technique the mean diameter was calculated to verify that the H was less retained in nickel electrode electrodeposited, being more solubilized in electrode nickel-cobalt. From the hydrogen permeation technique was observed that the electrodes had similar times to detection (27 min), confirming the hypothesis that these materials can be used as active matrix in hydrogen sensors.

**Keywords:** Electrodeposition, Nickel, Nickel-Cobalt, Hydrogen Sensor, Corrosion in Pipelines.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I .....</b>	<b>20</b>
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>20</b>
1.1 Aspectos Gerais Sobre a Exploração de Petróleo .....	20
1.2 Objetivos do Trabalho .....	22
1.3 Apresentação da Dissertação .....	23
<b>CAPÍTULO II .....</b>	<b>24</b>
<b>PROCESSOS CORROSIVOS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO.....</b>	<b>24</b>
2.1 Aspectos Gerais .....	24
2.2 Tipos de Corrosão .....	24
2.2.1 Corrosão Eletroquímica .....	24
2.2.2 Corrosão Galvânica .....	24
2.2.3 Corrosão por fresta.....	25
2.2.4 Corrosão por pite .....	26
2.2.5. Corrosão química .....	27
2.2.6 Corrosão por sulfetos .....	27
2.2.7 Corrosão por CO <sub>2</sub> .....	28
2.2.8 Corrosão por cavitação.....	28
2.2.9 Corrosão por fadiga .....	29
2.2.10 Corrosão sob tensão .....	30
<b>CAPÍTULO III.....</b>	<b>31</b>
<b>MECANISMOS E PROCESSOS QUE ENVOLVEM OS SENSORES DE</b>	
<b>HIDROGÊNIO .....</b>	<b>31</b>
3.1 Fontes de Hidrogênio.....	31
3.1.1 Mecanismos de Interação Hidrogênio - Metal .....	33
3.1.2 Processo de aprisionamento do hidrogênio em metais.....	35
3.2 Fragilização por Hidrogênio .....	35
3.3 Mecanismos de fragilização .....	36
3.3.1 Trincas induzidas por hidrogênio .....	37
3.3.2 Trincas induzidas por hidrogênio e orientadas sob tensões .....	38
3.3.3 Trincas induzidas por sulfetos .....	38
3.3.4 Trincas por empolamento de hidrogênio .....	39
3.4 Processos de permeação de hidrogênio .....	40



3.4.1	Influência no processo de permeação .....	40
3.5	Tipos de sensores de hidrogênio .....	41
3.5.1	Sensores de Pressão .....	42
3.5.2	Sensores de Vácuo .....	42
3.5.3	Sensores de Célula Combustível.....	43
3.5.4	Sensores Eletroquímicos .....	44
3.5.4.1	Novos metais utilizados em sensores eletroquímicos .....	45
3.5.4.2	Condições para detecção de hidrogênio .....	47
3.6	Sensores de Níquel .....	49
3.6.1	Célula de Níquel (NiOOH) .....	49
3.6.2	Célula de Níquel (NiO) – “ <i>Barnacle Cell</i> ” .....	50
3.6.3	O sensor proposto .....	52
<b>CAPÍTULO IV</b>	.....	<b>53</b>
<b>NÍQUEL E COBALTO</b>	.....	<b>53</b>
4.1	Aspectos gerais sobre o níquel .....	53
4.2	Aspectos gerais sobre o cobalto .....	54
4.3	Estabilidade termodinâmica .....	55
4.3.1	Diagrama de Pourbaix do níquel .....	56
4.3.2	Diagrama de Pourbaix do Cobalto .....	57
<b>CAPÍTULO V</b>	.....	<b>58</b>
<b>ELETRODEPOSIÇÃO</b>	.....	<b>58</b>
5.1	Processos de eletrodeposição .....	58
5.1.1	Sistemas de Eletrodeposição .....	59
5.2	Eletrodeposição do níquel .....	61
5.3	Eletrodeposição da Liga níquel-cobalto .....	62
<b>CAPÍTULO VI</b>	.....	<b>65</b>
<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	.....	<b>65</b>
6.1	A célula eletroquímica e seus eletrodos .....	65
6.1.1.	Eletrólito utilizado .....	66
6.1.2.	Equipamentos.....	67
6.2.	Técnicas Eletroquímicas .....	67
6.2.1.	Voltametria Cíclica.....	67
6.2.3.	Cronopotenciometria .....	69
6.2.4	Técnica de Permeação de Hidrogênio (Devanathan-Stachurski) 71	

6.4 Técnicas de caracterização superficial .....	72
6.4.1 Difractometria por raios-X.....	72
6.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	73
6.5 Metodologia utilizada .....	74
6.5.1 Preparação dos eletrodos de trabalho .....	74
6.5.1.1 Malha de Aço inoxidável AISI 316 .....	74
6.5.1.2 Níquel eletrodepositado em substrato de aço inoxidável AISI 316 .....	74
6.5.1.3 Níquel eletrodepositado sem substrato de aço inoxidável AISI 316 .....	75
6.5.1.4 Liga de Níquel Cobalto eletrodepositado em substrato de aço inoxidável AISI 316.....	75
6.5.2 Carregamento de Hidrogênio .....	76
6.5.3 Permeação de Hidrogênio.....	77
<b>CAPÍTULO VII .....</b>	<b>80</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>80</b>
7.1 Eletrodo de malha de aço inoxidável 316 (M316) .....	81
7.1.1 Comportamento eletroquímico do sistema antes e depois do ciclo de carregamento de hidrogênio. ....	81
7.1.2 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	84
7.1.3 Análise superficial por difratometria por raios-X (DRX) .....	85
7.2 Eletrodo de Ni eletrodepositado em substrato de aço inoxidável AISI 316 (NiM316).....	87
7.2.1 Comportamento eletroquímico do sistema antes e depois dos sucessivos ciclos de carregamento com hidrogênio. ....	87
7.2.2 Variação no potencial de circuito aberto com carregamento de hidrogênio .....	93
7.2.3 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	99
7.2.4 Análise superficial por difratometria de raios-X (DRX) .....	100
7.3 Eletrodo de níquel eletrodepositado sem substrato de aço inoxidável 316 (NiSS) .....	105

7.3.1 Comportamento eletroquímico do sistema antes e depois do ciclo de carregamento com hidrogênio. ....	105
7.3.2 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	107
7.3.3 Análise superficial por difratometria de raios-X (DRX) .....	108
7.4 Eletrodo da liga Níquel-Cobalto eletrodepositado em substrato de aço inoxidável AISI 316 (NiCoM316) .....	111
7.4.1 Comportamento eletroquímico do sistema antes e depois dos sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio. ....	111
7.4.2 Variação no potencial de circuito aberto com carregamento de hidrogênio .....	114
7.4.3 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	119
7.3.5 Análise superficial por difratometria de raios-X (DRX) .....	121
7.5 Ensaios de Permeação de Hidrogênio .....	125
<b>CAPÍTULO VIII .....</b>	<b>129</b>
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>129</b>
<b>CAPÍTULO IX .....</b>	<b>132</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>132</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>133</b>

# **CAPÍTULO I**

## **INTRODUÇÃO**

### **1.1 Aspectos Gerais Sobre a Exploração de Petróleo**

Nas últimas décadas houve um grande avanço tecnológico na prospecção e extração de petróleo no Brasil. Na década de 80 foram descobertos os campos de Albacora e Marlim em águas profundas na bacia de campos. Em 2008 foi divulgado o descobrimento de petróleo na camada do Pré-Sal, iniciando uma nova etapa na extração de óleos em rochas carbonáticas. O Brasil tem se destacado internacionalmente pelas tecnologias de exploração de petróleo em águas profundas, sendo atualmente líder mundial nesta área. As tecnologias de perfuração, completação e produção dos poços de petróleo devem estar em constante desenvolvimento para atender às exigências dos ambientes subaquáticos de altíssima pressão [HOFFMANN 2008].

Com esse avanço tecnológico surgiram os desafios de se transportar o petróleo e seus derivados, porém a malha dutoviária brasileira ainda é deficiente sendo formada atualmente por 400 dutos que somam 20.000 km de extensão. De todos esses dutos, 241 ou aproximadamente 7.500 km, são utilizados para transportar petróleo e derivados. Em sua maioria são dutos terrestres e subterrâneos com profundidades que variam de 90 centímetros a 1,5 metros [ANP 2005].

Um dos grandes problemas encontrados em refinarias de petróleo e dutos de transporte é o controle da deterioração nas estruturas de aços das unidades. Esta deterioração está relacionada a mecanismos envolvendo à permeação de hidrogênio e as formas de corrosão. As trincas em dutos e vasos de aço, utilizados no processo de refino de petróleo, que operam a altas pressões, têm sido identificadas como um dos maiores problemas em refinarias.

Como são bem conhecidos pelos usuários e técnicos da área de corrosão, danos estruturais são causados, em muitos casos, pela inclusão de hidrogênio em estruturas metálicas, sendo este hidrogênio gerado por meios

ácidos que contém prótons livres (cátion  $H^+$ ), por processos químicos que conduzem a formação de prótons, por formação de hidrogênio atômico ( $H^0$ ), ou até mesmo por gás hidrogênio ( $H_2$ ), adsorvido na estrutura metálica.

O hidrogênio é uma das espécies mais prejudiciais em metais e suas ligas. A caracterização de hidrogênio em metais é importante para a compreensão, previsão e prevenção da fragilização por hidrogênio [ZAKROCZYMSKI 2008].

Diferentes tipos de danos causados pelo hidrogênio podem ser distinguidos, embora não seja unânime nos trabalhos apresentados na literatura, quanto à terminologia mais adequada para classificá-los. Aqui estão apresentados quatro fenômenos mais comumente encontrados nos equipamentos das unidades de FCC (unidade de craqueamento catálítico), e dutos, adotando as nomenclaturas e definições utilizadas pela literatura.

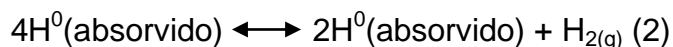
- 1) Trinca sob tensão por sulfetos (*"Sulfide stress cracking" – SSC*)
- 2) Empolamento por hidrogênio (*"Hydrogen blistering"*)
- 3) Trinca induzida por hidrogênio (*"Hydrogen-induced cracking" – HIC*)
- 4) Trinca induzida por hidrogênio e orientada por tensões (*"Stress-oriented hydrogen-induced cracking" – SOHIC*)

A maioria dos processos que envolvem algum tipo de corrosão em uma indústria de petróleo, refinarias e dutos submarinos está intimamente ligada à fragilização por hidrogênio, causando danos severos a estruturas. O hidrogênio pode ser encontrado em diversas fontes eletroquímicas inclusive em processos corrosivos.

Os principais fatores estruturais relacionados com a fragilização por hidrogênio consistem em elementos de liga, microestrutura, resistência, segregação e forma de inclusões não metálicas. Nas indústrias onde os hidrocarbonetos são tratados, a fonte mais comum de hidrogênio ocorre quando íons sulfeto e água estão presentes. Quando o aço presente em dutos ou reatores está submetido a um ambiente o qual contém  $H_2S$  úmido, a reação química ocorre entre o metal e o  $H_2S$ , de acordo com a reação 1.



O ferro é removido da superfície de aço onde o sulfeto férrico é formado, constituindo assim uma perda de massa que configura o processo corrosivo. O hidrogênio é produzido como hidrogênio atômico ( $H_0$ ), o qual é absorvido na superfície metálica, configurando a reação 2 abaixo:



O hidrogênio absorvido se difunde através do aço, enquanto o hidrogênio gasoso é liberado no meio líquido em contato com o aço. A camada de sulfeto pode retardar esta reação de recombinação, resultando na penetração do hidrogênio em paredes de aço, ficando retido em inclusões e descontinuidades.

A detecção da penetração do hidrogênio, por sensores de hidrogênio, é uma das formas de monitoramento mais eficiente utilizadas no momento, permitindo o controle do processo de deterioração, aumentando a vida útil dos vasos e dutos do processo. [SILVA 2002].

## 1.2 Objetivos do Trabalho

O presente trabalho de pesquisa tem como principal objetivo estudar o comportamento eletroquímico do sistema níquel eletrodepositado e da liga níquel-cobalto eletrodepositada, sob carregamentos cíclicos de hidrogênio, através da variação de seu potencial eletroquímico para aplicação como sensor de detecção de hidrogênio. Este sensor poderá ser instalado em superfícies de equipamentos ou tubulações que operam em sistemas onde haja reações com presença de hidrogênio, realizando o monitoramento da corrosão e aumentando a vida útil dos equipamentos e dutos.

### **1.3 Apresentação da Dissertação**

Esta dissertação está dividida em capítulos gerais com o objetivo de proporcionar o melhor entendimento do assunto. O Capítulo I – Introdução apresenta um breve histórico da indústria de petróleo, e os principais objetivos deste projeto de dissertação. No capítulo II – serão relacionados os tipos mais comuns de corrosão dentro da indústria de petróleo, visando um melhor entendimento do assunto. Já no Capítulo III – Sensores de Hidrogênio serão abordados um histórico relacionado a sensores de hidrogênio, a forma como ocorre à fragilização, a permeação e a detecção do hidrogênio. Os principais fatores que influenciam no sistema de permeação e os aspectos eletroquímicos envolvidos. As propriedades do níquel e cobalto serão apresentadas no Capítulo IV – Níquel e Cobalto. O Capítulo V – Eletrodeposição irá abordar informações sobre as técnicas de eletrodeposição e os eletrólitos utilizados. A descrição da metodologia empregada nos experimentos realizados durante a pesquisa e os materiais utilizados durante a execução dos ensaios serão abordados no Capítulo VI – Material e Métodos. E finalmente no Capítulo VII – Resultados e Discussões serão apresentados e analisados os resultados com base nos experimentos realizados e na fundamentação teórica. Logo em seguida as principais conclusões obtidas com base nos resultados e discussões serão apresentadas no Capítulo VIII – Conclusões. O Capítulo IX – apresentará as sugestões para trabalhos futuros.

## **CAPÍTULO II**

### **PROCESSOS CORROSIVOS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

#### **2.1 Aspectos Gerais**

A corrosão pode ser definida, de modo simples, como sendo a tendência do metal produzido e conformado de reverter ao seu estado original de mais baixa energia livre. Outra definição, amplamente aceita, é a que afirma que corrosão é a deterioração que ocorre quando um material reage com seu ambiente. Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos que, no entanto, podem ser reunidos em quatro grupos: [PANNONI 2005].

- ➔ Corrosão em meios aquosos (90%).
- ➔ Oxidação e corrosão à quente (8%).
- ➔ Corrosão em meios orgânicos (1,8%).
- ➔ Corrosão por metais líquidos (0,2%).

#### **2.2 Tipos de Corrosão**

A caracterização do tipo de corrosão pode auxiliar o esclarecimento do mecanismo e em medidas de prevenção corretas [FONTANA 1986].

##### **2.2.1 Corrosão Eletroquímica**

No processo de corrosão eletroquímica há participação de íons metálicos, no entanto para se definir um processo eletroquímico, o mesmo deve possuir o transporte simultâneo de eletricidade por meio de um eletrólito.

##### **2.2.2 Corrosão Galvânica**

A corrosão galvânica ocorre quando dois materiais metálicos diferentes como ligas e outros condutores entram em contato em presença de um



eletrólito. O sistema é então transformado em uma célula de corrosão eletroquímica, devido a diferenças no potencial de corrosão dos diferentes materiais. O material com o potencial de corrosão mais nobre se torna o cátodo da célula de corrosão, enquanto que os materiais menos nobres são consumidos por dissolução anódica. A razão da área entre os dois materiais é extremamente importante [ROBERGE *et al.*, 2002].

A Figura 1 apresenta o par galvânico, resultante do contato direto de tubulação de cobre com tubulação de aço galvanizado (anodo).



Figura 1 - Corrosão Galvânica gerada por meio do contato de cobre com aço galvanizado. [GNIPER 2007].

### 2.2.3 Corrosão por fresta

A corrosão por frestas é uma forma de corrosão localizada usualmente associada às condições de estagnação de eletrólitos em micro-ambientes. Esta forma de corrosão acontece devido às alterações químicas localizadas dentro da fresta [FONTANA 1986].

A solução dentro da fresta torna-se desoxigenada devido à corrosão inicial, que é consumida através do processo catódico na reação 3 abaixo.



A velocidade de difusão do oxigênio para dentro da fresta não é suficientemente rápida para repor o oxigênio consumido no processo catódico. O processo catódico se move para fora da fresta, onde o oxigênio é abundante,

ocorrendo separação das regiões anódicas e catódicas. Os íons ferrosos são formados dentro da fresta ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ), e as hidroxilas, fora nas regiões oxigenadas. Os íons ferrosos sofrem hidrólise ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$ ) diminuindo o pH causando grande alteração das condições químicas dentro da fresta [FONTANA 1986].

A Figura 2 define a região em que ocorre a corrosão por fresta em uma estrutura metálica.

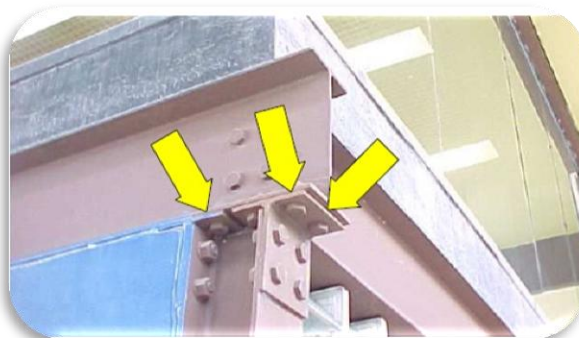


Figura 2 – Corrosão por fresta em estrutura metálica [PANNONI 2005].

#### 2.2.4 Corrosão por pite

A corrosão por pite pode ser definida e caracterizada por um ataque localizado, se iniciando em diferentes pontos da superfície de metais na presença de cloretos, ou seja, é um processo estocástico. Esta forma de corrosão pode ser destrutiva, uma vez que causa perfuração do equipamento [SEDRIKS 1996].

A corrosão localizada por pite é o único tipo de reação anódica. Trata-se de um processo autocatalítico, isto é, o processo de corrosão dentro de um pite produz as condições que são tanto estimulantes quanto necessárias para a contínua atividade do pite. A Figura 3 apresenta a morfologia típica de um pite, em uma liga de aço 13Cr-2Ni-0,1C.

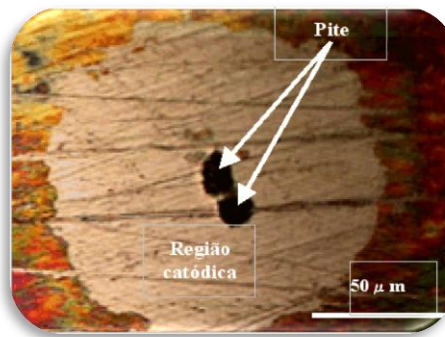


Figura 3 – Corrosão por pite, sob um aço 13CR-2Ni-0,1C.[MARIANO *et al.*, 2008].

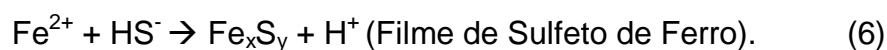
### 2.2.5. Corrosão química

A corrosão química, também conhecida como seca, por não necessitar de água, corresponde ao ataque de um agente químico diretamente sobre o material, sem transferência de elétrons de uma área para outra. No caso de um metal, o processo consiste numa reação química entre o meio corrosivo e o material metálico, resultando na formação de um produto de corrosão sobre a sua superfície [MERÇON 2004].

### 2.2.6 Corrosão por sulfetos

Em torno de 1950 surgiu um novo problema de corrosão, a fragilização de aços devido ao hidrogênio proveniente de gás sulfeto ( $H_2S$ ) em presença de água, ou contido em outros ambientes como gases naturais ou petróleo de certos poços [SILVA 2002]. A espécie efetivamente corrosiva é o íon bissulfeto ( $HS^-$ ). Sua concentração depende do pH do meio, que por sua vez é regulado pelas quantidades relativas de  $H_2S$  e  $NH_3$ .

O processo de corrosão por sulfeto se processa da seguinte maneira: [CORREA *et al.*, 2002].



O sulfeto de ferro que se deposita na superfície metálica como produto da reação, atua como barreira entre o metal e a solução, retardando o processo corrosivo.

### 2.2.7 Corrosão por CO<sub>2</sub>

A corrosão por CO<sub>2</sub> é um importante problema de degradação de dutos com implicações para as indústrias de petróleo e gás. Este tipo de corrosão pode ser frequentemente encontrado em todos os estágios de produção, desde a prospecção até as instalações de processamento. [DURNIE *et al.*, 2002].

O CO<sub>2</sub> se dissolve na água formando ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) se tornando agressivo aos metais. A corrosão por CO<sub>2</sub> (Figura 4) ocorre geralmente em áreas onde existe a mudança de fluxo ou variação no diâmetro do tubo, sempre associada com a perda de material da parede da tubulação.



Figura 4 – Corrosão por CO<sub>2</sub> [GENTIL 2003]

### 2.2.8 Corrosão por cavitação

Esta forma de corrosão geralmente ocorre em ligas macias como a liga de cobre, que são frequentemente encontradas em sistema de refrigeração. Esse tipo de corrosão ocorre, devido a repetidas remoções da camada protetora de óxidos na superfície metálica.

A corrosão por cavitação (Figura 5) é um tipo particular de corrosão por erosão. O ataque ocorre principalmente em sistema, que utilizam bombas centrífugas e não afogadas. Quando a bomba entra em operação e a pressão

dentro da tubulação de sucção cai a níveis iguais ou abaixo da pressão de vapor do líquido bombeado, verifica-se a formação de bolhas de gás que vão entrar em colapso no impelidor da bomba, removendo a camada de óxido protetora. [FONTANA 1986].

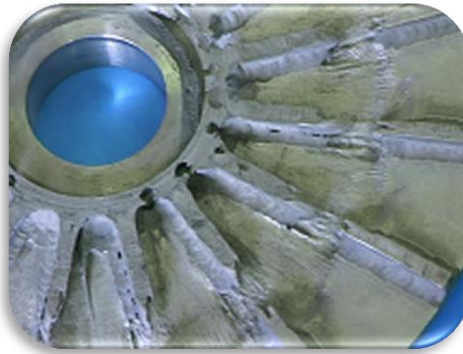


Figura 5 – Corrosão por cavitação em um rotor de bomba [INSA 2004]

### 2.2.9 Corrosão por fadiga

A corrosão por fadiga (Figura 6) ocorre geralmente quando há movimentações cíclicas e tensão. O ambiente corrosivo pode resultar em um ataque local acentuando várias imperfeições. Esse tipo de corrosão é influenciado pelo fluido que é transportado, pH, quantidade de oxigênio e temperatura. É muito comum em juntas soldadas, navios de perfuração, tubos de produção e em plataformas utilizadas no processamento do petróleo [BRONDEL *et al.*, 1994].



Figura 6 – Corrosão por Fadiga [GENTIL 2003]

### 2.2.10 Corrosão sob tensão

A corrosão sob tensão (Figura 7) é um problema resultante das somas de tensão de tração em um meio corrosivo e o resultado de dois outros tipos de corrosão, a intergranular, que ocorre entre os grãos da rede cristalina do material metálico, e a intragranular, que ocorre nos grãos da rede cristalina do material metálico. O mecanismo de stress está associado ao meio corrosivo onde o duto se encontra e as tensões presentes no tubo promovendo a suscetibilidade do material. A influência do meio corrosivo está relacionada à presença de falhas no revestimento e limitações no sistema de proteção catódica [OLIVER *et al.*, 2002]. Estabeleceu-se que a corrosão sob tensão em materiais metálicos é controlada por algumas características e alguns processos. As características são referentes às estruturas dos materiais, aos grãos, contornos de grão e partículas precipitadas. Já nos processos, estão inclusos o movimento de deslocamentos de passagem de átomos em estado ionizado (corrosão) e a redução e difusão do hidrogênio. Este último processo promove a corrosão sob tensão através do processo de empolamento por hidrogênio na estrutura do material. [OLIVER *et al.*, 2002]. O estudo e a utilização de sensores de hidrogênio tem como objetivo detectar estágios iniciais do processo de permeação de hidrogênio, a fim de se evitar a processos ligados a fragilização por hidrogênio.



Figura 7 - Corrosão sob tensão [OLIVER *et al.*, 2002].

## CAPÍTULO III

### MECANISMOS E PROCESSOS QUE ENVOLVEM OS SENSORES DE HIDROGÊNIO

#### 3.1 Fontes de Hidrogênio

A única espécie capaz de se difundir nos metais é o hidrogênio atômico (H). Devido a seu pequeno volume e sua grande mobilidade se difundindo rapidamente na malha cristalina. Já o hidrogênio molecular ( $H_2$ ) não é capaz de se difundir entre os metais [FONTANA 1986].

A fonte fornecedora de hidrogênio pode estar ligada a um processo corrosivo do metal, acompanhado do desprendimento do hidrogênio. Em ambientes ácidos existentes na indústria petroquímica, principalmente na extração de hidrocarbonetos, o hidrogênio é produzido durante uma reação eletroquímica entre a corrosão do aço e o ambiente que contém  $H_2S$  [SERNA *et al.*, 2006].

Um equipamento ou duto em contato com o  $H_2S$  em solução aquosa sofre um ataque nocivo do hidrogênio através da remoção dos átomos de ferro na superfície do metal, ou através da adsorção e difusão de átomos de hidrogênio para o interior da rede cristalina do metal, podendo ser caracterizada pelo surgimento de trincas associadas, ou não, a um estado de tensão aplicado.

A estabilidade do  $H_2S$  depende da acidez do meio (pH). Ao se observar a Figura 8, para um pH menor que 7 e fração total de sulfetos igual a 1 g/L, a forma mais predominante é o  $H_2S$ . Já na região acima de pH 7 têm-se a predominância relativa do  $HS^-$ . Valores mais altos de pH diminuem o processo difusivo do hidrogênio e seu efeito fragilizante [SILVA 2007].

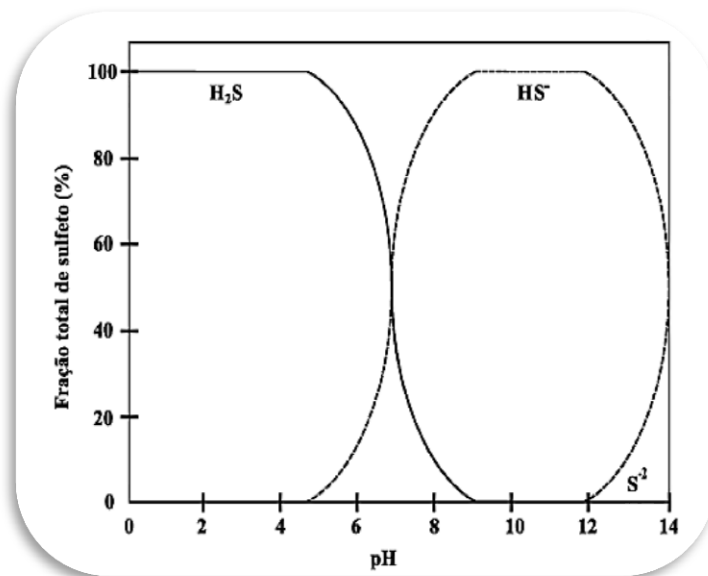
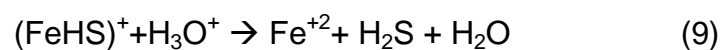
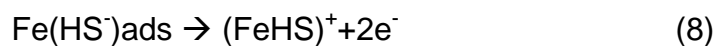
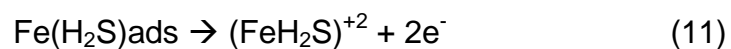


Figura 8 – Porcentagem de concentração das espécies  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}_2^{2-}$  em função do pH em meio aquoso [ ZAMANZADEH 1990 in SILVA 2007].

Existem duas formas expressas pela literatura de como o  $\text{H}_2\text{S}$  participa das reações; a primeira forma é que o  $\text{H}_2\text{S}$  funciona como um agente catalisador através da ionização como mostra se nas seguintes reações.



Porém pode-se existir a formação de um complexo intermediário do tipo  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{S})_{\text{ads}}$  como se mostra nas seguintes reações:





As reações catódicas que acontecem na interface metal/solução são reações que abrangem a redução de hidrogênio e são demonstradas da seguinte forma:



O ânion  $\text{HS}^-$  inibe a recombinação dos átomos de hidrogênio aumentando o tempo de permanência na superfície metálica. Este mecanismo explica o acréscimo na concentração dos átomos adsorvidos e sua difusão para o interior do aço [OMWEG *et al.*, 2003]. O hidrogênio atômico produzido por este processo pode-se combinar com outro para formar hidrogênio molecular na superfície do metal.

### 3.1.1 Mecanismos de Interação Hidrogênio - Metal

Para que o hidrogênio passe por um material, este deve ser transportado até a superfície do material, seguido por adsorção, absorção e eventualmente sendo transportado para a maior parte do material. No processo corrosivo existem diversas reações: na parte anódica ocorre a dissolução do material (redução do oxigênio), e na parte catódica ocorre o desprendimento de hidrogênio.

Para compreender a entrada de hidrogênio no metal é necessário conhecer a característica da reação de desprendimento de hidrogênio, conforme mostra a Figura 9, que busca explicar o processo de reação quando um metal entra em contato com uma solução ácida. Os átomos hidratados são transportados para a camada de superfície, onde logo em seguida ocorre a separação de hidrogênio, e água é produzida por adsorção, ocorrendo o processo de combinação de hidrogênio de duas maneiras: átomo-átomo ou

íon-átomo. A dessorção e entrada de hidrogênio no material ocorrem com as reações de desprendimento de hidrogênio que culminam na formação de hidrogênio. A entrada do hidrogênio pode ocorrer de duas formas, por meio da redução de hidrogênio (atômica), ou pela interação dos prótons de hidrogênio no metal [CHALAFTRIS 2004].

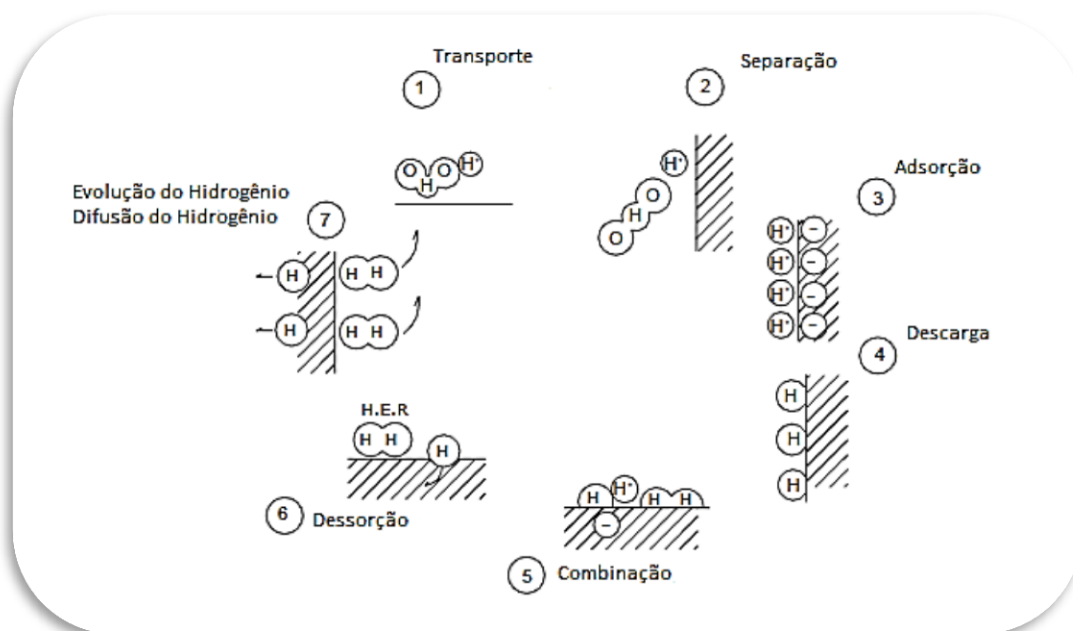
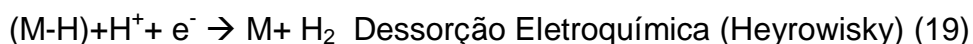


Figura 9 – Processo de desprendimento e adsorção do hidrogênio [adaptado modelo MCRIGHT In CHALAFTRIS 2004].

Alguns autores [DELUCCIA *et* MAMAMI 2005] propõem que a entrada do hidrogênio consiste em três etapas de reações de desprendimento de hidrogênio. Após a etapa eletroquímica, o recém formado átomo de hidrogênio se combina para formar moléculas de hidrogênio, indicando que uma pequena quantidade de hidrogênio permeia no metal causando fragilização.



### **3.1.2 Processo de aprisionamento do hidrogênio em metais**

Todos os materiais sólidos contêm defeitos em suas estruturas, como imperfeições, vazios, deslocamento de grãos, inclusões etc. Essas formas de defeito podem servir de armadilhas para o hidrogênio e mais ainda em impureza ou elementos de liga. Devido a essas formas de descontinuidades, a análise de vários aspectos relacionados com o transporte de hidrogênio em sistema metálico, como distribuição de hidrogênio, em massa, concentração de hidrogênio, ou distribuição, fragilização por hidrogênio, etc., podem tornar-se muito difícil ou complicado.

Existem duas formas diferentes de aprisionamento de hidrogênio, ou seja, a reversível e a irreversível. O aprisionamento reversível está associado com o tempo de permanência limitado do hidrogênio em um material a uma temperatura específica, geralmente com baixa energia de interação, enquanto o aprisionamento irreversível é quando o tempo de permanência no metal é permanente, a uma temperatura específica, e o local possui uma alta energia de ativação [ORIANI 1993].

### **3.2 Fragilização por Hidrogênio**

Na maioria dos metais austeníticos, a solubilidade do hidrogênio em temperatura ambiente é muito baixa. No entanto, a presença de hidrogênio possui forte influência em alterar as propriedades mecânicas destes materiais. Um fenômeno bem conhecido neste contexto é a fragilização por hidrogênio. Mesmo em baixas temperaturas, os átomos de hidrogênio se difundem rapidamente através da estrutura cristalina podendo ficar reclusos em defeitos por não possuírem energia de ligação suficiente para liberação destes. [HERLACH *et al.*, 2000].

A resistência à fragilização por hidrogênio é afetada principalmente pela microestrutura e concentração de hidrogênio. O transporte de hidrogênio em ligas de metal não depende somente do gradiente de concentração, mas também de altas tensões hidrostáticas [TSAY *et al.*, 2006]. A difusão do hidrogênio em metais tem sido amplamente discutida em várias revisões.

### 3.3 Mecanismos de fragilização

Para determinar os mecanismos de fragilização por hidrogênio é necessário determinar e considerar a forma de aprisionamento de cada átomo. As armadilhas para o hidrogênio podem estar relacionadas com os vazios da estrutura, contornos de grão e com suas discordâncias. NAGUMO [2001] define as seguintes teorias para o aprisionamento de hidrogênio.

- A teoria da pressão interna: A pressão é causada pelo  $H_2$  em uma cavidade do material já existente, onde este se acumula facilitando a propagação de uma trinca.
- Modelo autocatalítico: Este modelo sugere que o cisalhamento em presença de hidrogênio, induza uma decoesão entre as partículas da matriz, conduzindo a formação de vazios e a formação de bandas de cisalhamento locais.
- Decoesão de rede: O aumento na concentração eletrônica causa um acréscimo nas forças de repulsão entre os átomos de metal, tornando-os mais distantes uns dos outros, tendo como consequência uma redução nas forças interatômicas de coesão.
- Modelo de plasticidade localizada elevada pelo hidrogênio: É causado pelo efeito do hidrogênio em solução na redução de interações entre discordâncias e outros centros elásticos. O hidrogênio na rede cristalina pode tornar o deslizamento plástico mais difícil, causando então fragilização.

SAN MARCHI e ROBINSON [2007] sugerem que os efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas de tração dos materiais são ocasionados pela associação e mobilidade do hidrogênio nas discordâncias. Esses efeitos têm a capacidade de modificar os processos de deformação plástica através da estabilização das trincas e da alteração da taxa de encruamento.

O hidrogênio pode gerar algumas formas de fragilização como: trincas induzidas, trincas induzidas orientada sob tensões, trincas sob tensão de sulfetos e empolamento por hidrogênio conforme se observa na Figura 10.

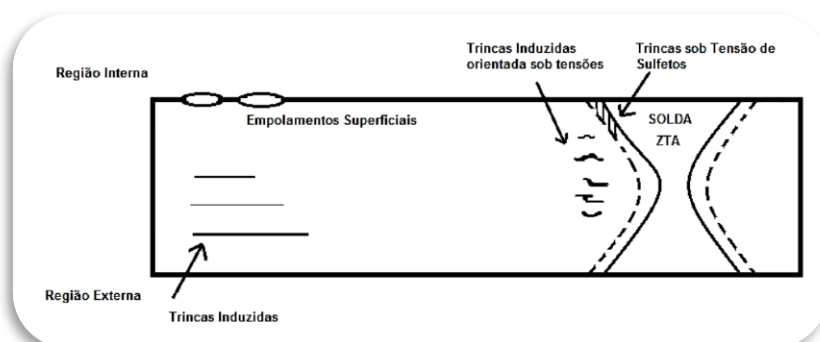


Figura 10 - Tipos de danos por hidrogênio.

### 3.3.1 Trincas induzidas por hidrogênio

Os estudos sobre a corrosão induzida por hidrogênio, também conhecida como *Hydrogen Induced Cracking (HIC)* têm sido essencialmente centrados nos processos de formação de fissuras. [DOMIZZI *et al.*, 2001]. O HIC (Figura 11) é um tipo de trincamento planar que ocorre nos aços de baixa liga e carbono quando o hidrogênio atômico se difunde dentro do aço e então passa a forma molecular. Geralmente ocorre em lugares que constituem armadilhas para o hidrogênio como inclusões, contornos de grão, discordâncias entre outros. A pressurização destas armadilhas pelo hidrogênio ocorre sem a necessidade de tensão externa aplicada. Essas armadilhas são comumente encontradas em aços com altos níveis de impurezas, que tem uma alta densidade de inclusões planares e regiões de microestrutura anômala produzida por segregação de impurezas de liga no aço conforme mostra a Figura 11.[NACE MR0175 2001].

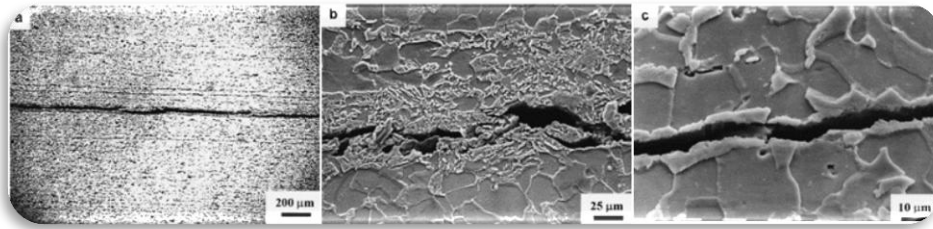


Figura 11 – Trinca induzida por hidrogênio em aço API 5Lx52  
[DOMIZZI *et al.*, 2001]

### 3.3.2 Trincas induzidas por hidrogênio e orientadas sob tensões

A trinca induzida por hidrogênio e orientada sob tensão (Figura 12) pode ocorrer sob a influência do stress aplicado ou residual na matriz do aço produzindo trincas no material. As trincas ocasionadas no material ocorrem perpendicularmente à tensão aplicada e são formadas pela ligação das trincas induzidas por hidrogênio e pequenas fissuras no material. Esta forma de trincamento pode ser entendida como um mecanismo de dois passos, onde o primeiro passo é a rachadura induzida por hidrogênio e o segundo estágio ocorre pela ligação da rachadura à tensão aplicada do material. [AZEVEDO 2007].



Figura 12 - Trinca Induzida por hidrogênio e orientada sob tensões em aço API 5Lx46 [AZEVEDO 2007].

### 3.3.3 Trincas induzidas por sulfetos

Os materiais sujeitos a ambientes ácidos contendo gás sulfídrico ( $H_2S$ ) sofrem uma grave ação dos sulfetos, sob ação combinada de tensões

aplicadas externamente a tração e a corrosão causada pelo meio aquoso ácido [ZHAO *et al.*, 2008]. A trinca induzida por sulfetos é apresentada na Figura 13, como um processo comum de dois fatores:

- A corrosão está relacionada com o  $H_2S$  causando a dissolução do metal e ocasionando a produção e formação do hidrogênio.
- As migrações dos átomos de hidrogênio no metal causam fragilização.

O hidrogênio atômico ( $H^0$ ) se acumula em regiões de altas tensões residuais dificultando a deformação do metal. As combinações de tensões internas ou aplicadas em uma microestrutura determinam a quantidade de hidrogênio acumulado necessário para a iniciação da trinca e do crescimento desta. [AL-MANSOUR *et al.*, 2009].

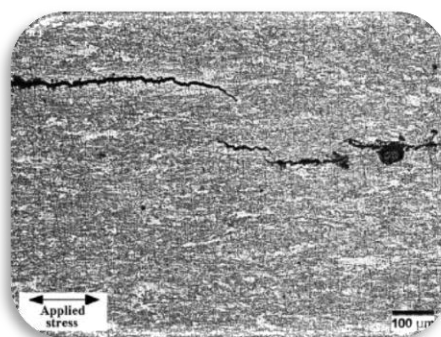


Figura 13 – Trincas induzidas por sulfetos e aceleradas por tensões em aço API X100 [AL – MANSOUR *et al.*, 2009]

### 3.3.4 Trincas por empolamento de hidrogênio

Esta forma de trincamento se baseia na difusão do hidrogênio atômico pelo interior do metal até o encontro de uma descontinuidade, onde dois átomos de hidrogênio atômico se combinam, formando o hidrogênio molecular (Figura 14). A pressão do hidrogênio acumulado nessas descontinuidades é alta o suficiente para deformar o metal, independente da existência ou não de carregamento mecânico, causando assim trincas por empolamento de hidrogênio, considerando-se que o gás hidrogênio não pode difundir-se através

da estrutura cristalina. O acúmulo nessas cavidades pode gerar elevadas pressões, ocasionando bolhas [ELHOUD *et al.*, 2002].

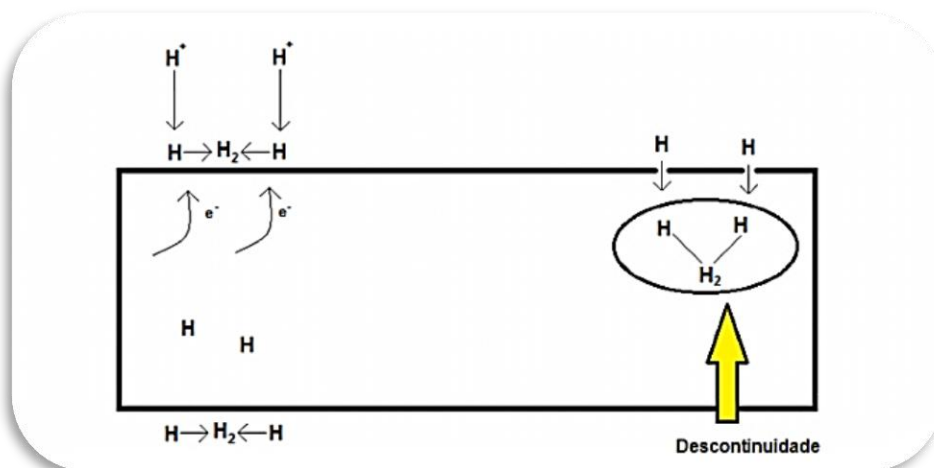


Figura 14 – Mecanismo de formação de gás hidrogênio

### 3.4 Processos de permeação de hidrogênio

A permeação de hidrogênio tem sido estudada nos últimos anos, com objetivo de se criar um sensor capaz de detectar o processo de fragilização nos seus estágios iniciais em uma estrutura metálica. Os sensores de pressão e sensores a vácuo são largamente utilizados na indústria do petróleo, porém possuem um elevado tempo de resposta e um alto custo de manutenção. O desenvolvimento de sensores eletroquímicos visa o aprimoramento e diminuição neste tempo de resposta, um menor custo de manutenção e a facilidade de captar dados do sistema [PONCIANO 2002].

#### 3.4.1 Influência no processo de permeação

O processo de permeação de hidrogênio sofre forte influência metalúrgica e ambiental. A influência metalúrgica está associada aos elementos de liga, a microestrutura, segregações e inclusões não metálicas. Já na influência ambiental, a presença de  $H_2S$  e  $CO_2$ , associados à temperatura e pH do meio promovem um aumento da permeação. Os íons  $Cl^-$  tornam o meio muito mais agressivo.



Como mencionado, a permeação de hidrogênio sofre forte influência de processos metalúrgicos. Estes processos são capazes de gerar uma grande quantidade de hidrogênio. O aço inoxidável 304 austenítico, trabalhado a frio, pode apresentar transformações da fase martensítica fazendo com que as propriedades de transporte e solubilidade sejam substancialmente diferentes de um aço inoxidável 304 recozido e livre da fase martensítica. [SAN MARCHI & ROBINSON 2007].

Já a deterioração ocorrida pelo hidrogênio em condições ambientais pode se desenvolver em condições ácidas ou básicas. Vários pesquisadores estudaram as taxas de permeação em relação ao pH. Para valores de pH menores que 7, as taxas de permeação geralmente aumentaram devido ao aumento da concentração de íons  $H^+$ . Com relação ao efeito das pressões parciais do  $H_2S$  e do  $CO_2$ , diferentes resultados foram obtidos nos estudos [ELBOUJDAINI *et al.*, 1994].

Em alguns trabalhos, as taxas de permeação de hidrogênio aumentaram com o aumento da pressão parcial de  $H_2S$ . Outros sugeriram que as taxas aumentavam com o incremento das pressões parciais de  $H_2S$  e  $CO_2$ , sendo menor o efeito deste último. E, por fim, a baixa pressão parcial de  $H_2S$  e alta pressão parcial de  $CO_2$  resultaram em altas taxas de permeação [SILVA 2002].

### **3.5 Tipos de sensores de hidrogênio**

Considerado como sendo um dos fenômenos mais agressivos na indústria de petróleo, ou no transporte de materiais, a fragilização por hidrogênio pode afetar as propriedades mecânicas e metalúrgicas dos metais.

Vários grupos de pesquisa têm buscado a criação de um sensor de hidrogênio com o objetivo de detectar o hidrogênio permeado em um tempo curto de resposta, facilitar a instalação, diminuir a manutenção e principalmente buscar resultados mais confiáveis com uma boa reprodutibilidade.

Os sensores para hidrogênio permeado em estruturas metálicas desenvolvidos podem ser classificados em quatro grupos principais: sensores de pressão, sensores de vácuo, sensores eletroquímicos e sensores de células combustíveis. [CORREA 1999].

### 3.5.1 Sensores de Pressão

Os sensores de pressão são definidos por dois tipos, por inserção e os sensores externos tendo a finalidade de medir a pressão gerada pelo hidrogênio gasoso ( $H_2$ ), que é formado pela interação entre dois átomos de hidrogênio ( $H^0$ ) [CORREA 1999].

O sensor por inserção é constituído por um tubo de aço carbono com paredes finas (tubo reacional) e extremidades fechadas, sendo uma delas conectada a um medidor de pressão, no qual é inserido no meio gerador de hidrogênio. O hidrogênio atômico é permeado para dentro do tubo de aço carbono, onde lá é transformado em hidrogênio gasoso ( $H_2$ ). Este hidrogênio gasoso, por possuir um volume maior que o hidrogênio atômico, não retorna ao meio gerador, acumulando-se dentro do tubo. Como estas moléculas não podem retornar ao meio corrosivo há o acúmulo dentro do tubo reacional, promovendo o aumento da pressão interna [JAMBO 1995].

Atuando de forma semelhante ao sensor por inserção, o sensor de pressão é instalado externamente, formando uma câmara entre a parede externa do material e o sensor, onde o hidrogênio gasoso se acumula, gerando um aumento da pressão. Este tipo de sensor pode ser acoplado à parede do duto de duas formas: Por meio de braçadeiras, ou por meio de soldagem. [CORREA 1999]. O espaço vazio formado pode ser preenchido com silicone líquido ou óleo mineral de modo a aumentar a sensibilidade do sensor. [JAMBO 1995].

O principal problema deste tipo de sensor é o tempo de resposta, devido à maior espessura das paredes sujeitas à corrosão, quando comparadas com as espessuras da parede do tubo reacional dos sensores do tipo por inserção.

### 3.5.2 Sensores de Vácuo

Os sensores de vácuo são mais sensíveis do que os de pressão e podem ser definidos em dois tipos, sendo estes: por inserção e externos. Essa forma de sensor é baseada na alteração da corrente no aço AISI 1020 que é proporcional a quantidade de hidrogênio no tubo. O lado exterior do tubo, feito em aço, sofre o processo de fragilização por hidrogênio gerando uma corrente

proporcional à massa de hidrogênio que permeia pelo tubo do sensor [NACE 1984 THOMASON 1984 In SILVA 2002]

Os sensores de vácuo possuem uma cavidade coletora de hidrogênio sob alto vácuo na ordem de  $10^{-6}$  Pa. Este vácuo é mantido através de uma bomba íon magnético, cuja necessidade de corrente é proporcional a taxa de hidrogênio capturado pela bomba. Apesar da grande sensibilidade em medir o hidrogênio permeado, esse tipo de sensor é indicado apenas para trabalho em laboratórios ou em ambientes controlados de uma planta industrial do que para uso regular em operações da indústria de petróleo [RADD e OERTLE In JAMBO 1995].

### **3.5.3 Sensores de Célula Combustível**

YÉPEZ & VERA [1999] nos EUA desenvolveram e patentearam um sensor, utilizando o princípio da célula combustível, baseando-se na geração de corrente elétrica quando o hidrogênio gerado reage com o ar formando água. O hidrogênio permeia a superfície sob corrosão (anodo) na sua forma atômica ( $H^0$ ), sendo transformado em hidrogênio iônico ( $H^+$ ) quando entra em contato com um eletrólito (polímeros condutores sólidos, géis, bicarbonato de sódio ou cerâmicas condutoras de prótons). Em seguida, este hidrogênio presente no eletrólito reage com o oxigênio do ar em um catodo poroso, formando-se água e gerando assim uma corrente elétrica. Uma vez que cada átomo de hidrogênio fornece um elétron, a corrente medida é proporcional ao fluxo de hidrogênio pela superfície [YÉPEZ & VERA 1999],[ CORREA 1999].

No entanto a construção mecânica deste sensor, bem como a instrumentação necessária, são relativamente complexas e caras. Este tipo de sensor tem sido largamente utilizado em operações que envolvem processos a altas temperaturas, porque pode ser confeccionado em cerâmica. [CORREA, 1999].

### 3.5.4 Sensores Eletroquímicos

A técnica para determinar a intensidade do processo de absorção de hidrogênio pelos materiais foi desenvolvida por Devanathan e Stachurski [1962] com o objetivo de determinar a quantidade de hidrogênio que difunde em uma membrana de aço. A idéia inicial da técnica consistia na quantificação da concentração de  $H^0$  sobre a superfície de um eletrodo de paládio.

Os sensores eletroquímicos são divididos em:

- *Sensores Potenciométricos*
- *Sensores Bimetálicos*
- *Sensores Amperométricos*

Os sensores potenciométricos foram desenvolvidos Fray e Morris e são representados por:

H, Pt / Náfion / Referência

O H, Pt faz representação ao hidrogênio em equilíbrio com a platina (Pt). O Náfion é um ácido perfluorsulfônico e o eletrodo de referência é composto por uma mistura de sulfatos hidratados de Fe(II) e Fe(III).

Baseando-se na equação de Nernst, Morris e Wan desenvolveram uma expressão para demonstrar a diferença de potencial no sensor eletroquímico em questão.

$$E_I = E_I^{01} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_H = E_I^{01} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln P_{H_2} \quad \text{Eq. 01}$$

Onde,  $E^{01}$  é constante e se refere ao potencial padrão,  $a_H$  e  $P_{H_2}$  são as atividades ao hidrogênio do metal e a pressão equivalente, respectivamente. [MORRIS, 1995].

CORREA em [1999] propôs um sensor baseado nas alterações físicas de uma junção de condutores dissimilares. A montagem é feita de tal forma que o par sensor esteja sujeito à permeação de hidrogênio sendo soldado a superfície e o eletrodo de referência apenas fixo a superfície metálica de tal modo que não forme nenhuma continuidade metalúrgica. A passagem de

hidrogênio pelo par sensor provoca alterações nas propriedades físicas. Os pares de sensor e de referência são conectados a medidores e propriedades elétricas, como por exemplo, a potencial elétrico, sendo a diferença das propriedades elétricas entre os pares uma função do fluxo de hidrogênio permeado.

Já os sensores eletroquímicos amperométricos são desenvolvidos no princípio tradicional da célula de Devanathan e Stachurski, envolvendo a aplicação de um potencial oxidante na superfície do metal. Uma fina membrana de aço separa dois compartimentos estanques de uma célula eletroquímica dupla. Uma das faces é polarizada catodicamente promovendo a redução do hidrogênio sobre a superfície. Este hidrogênio reduzido se difunde através da membrana, atingindo sua face oposta que é uma face metal/eletrólito polarizada anodicamente em um potencial em que o hidrogênio atômico é re-oxidado. A medida da densidade de corrente anódica gerada por este processo é então proporcional a quantidade de hidrogênio atômico que permeia a membrana metálica, que, por sua vez, é proporcional a quantidade de hidrogênio atômico gerado no meio estudado [DEVANATHAN *et al.*, 1962].

#### **3.5.4.1 Novos metais utilizados em sensores eletroquímicos**

Nos últimos anos vários grupos de pesquisa têm estudado diversos materiais, baseando-se em sensores eletroquímicos do tipo Devanathan e Starchuski que foi criado em 1962. Alguns apresentam boa sensibilidade, porém outros demonstraram não serem capazes de ser utilizados como um sensor, devido à problemas relacionados com processos de irreversibilidade, formação de óxidos, variações estequiométricas e tempo de resposta.

A maioria dos processos que envolvem algum tipo de corrosão numa indústria de petróleo e em dutos submarinos está intimamente ligada à fragilização por hidrogênio. Este tipo de corrosão por sua vez, pode causar danos severos às estruturas metálicas. O hidrogênio é uma das espécies mais prejudiciais em vários metais e suas ligas. Desta forma, a caracterização deste elemento se faz necessária se tornando importante para compreensão, previsão e prevenção da fragilização por hidrogênio [ZAKCROZYMSKI 2008].

Em várias aplicações técnicas, é de grande importância conhecer o mecanismo e a intensidade da permeação de hidrogênio através das membranas metálicas. A maioria das pesquisas apresentam o mecanismo da permeação de hidrogênio em pressões iguais ou superiores a 1 bar [ZAJEC *et al.*, 2006]. Os materiais investigados para utilização como sensores, geralmente são selecionados com base na alta permeabilidade e alta seletividade ao hidrogênio [YAMAKAWA *et al.*, 2006].

ZAKROCZYMSKI e OWCZAREK [2002] estudaram a permeação de hidrogênio em aço inoxidável tipo Duplex H25N5M, observando que quanto mais fina a espessura do material, mais este poderia ser permeado, devido possivelmente ao hidrogênio dissolvido presente na matriz ferrítica e nos grãos austeníticos. E, além disso, o fluxo de hidrogênio diminui com o aumento da espessura do material, devido a saturação da fase austenítica.

Já KOMIYA e colaboradores [2005] mediram a permeabilidade do hidrogênio ao nióbio puro e ligas de nióbio utilizando uma corrente limite. Neste estudo foi observado que a permeabilidade tem uma grande variação com a adição de alguns elementos de liga como: Pd, Zn, Mo e Ru. Quando adicionado paládio ou zinco, a permeabilidade aumentava, mas com a adição de molibdênio ou rutênio a mesma diminuía.

Vários grupos de pesquisa têm estudado a permeação do hidrogênio em materiais contendo ferro. ADDACH e colaboradores [2009] determinaram a relação do transporte do hidrogênio em ferro puro (99,99%) em diferentes espessuras. Os principais resultados experimentais demonstraram que o hidrogênio possuía uma grande mobilidade em espessuras menores (0,5 mm), porém em espessuras maiores (1,5 mm e 2,0 mm) a mobilidade do hidrogênio se reduzia, aumentando o tempo de permanência dentro do material. O crescimento da camada passiva formada durante a permeação agiu como uma barreira para a permeação de hidrogênio. A evolução desta camada interferiu nas condições eletroquímicas da superfície aumentando o tempo de detecção. Já PRAKASH e DAYAL [2006] promoveram estudos sobre a susceptibilidade à fragilização de hidrogênio da liga de Fe-Al, com 24% de alumínio em massa. Utilizando a técnica de Devanathan-Starchuski para permeação de hidrogênio, concluíram que a adição de 1% de carbono resulta na diminuição da difusividade do hidrogênio. Um efeito similar é observado variando-se o teor de

alumínio entre 16-24%. Essa adição e variação nos compostos da liga estão relacionadas com os interstícios, diminuindo os espaços de mobilidade para o hidrogênio. KUPKA e colaboradores [2009] estudaram a permeação de hidrogênio em uma liga de ferro utilizando 40% de alumínio em massa. Estes materiais apresentaram uma grande tendência em apresentar uma camada de proteção estável, proporcionando uma boa resistência à oxidação. O trabalho foi realizado em diferentes temperaturas (5, 25, 45 e 65 °C), determinando que há uma relação direta entre o aumento da temperatura, e a difusividade efetiva do hidrogênio, taxa de permeação de hidrogênio e sua solubilidade. Em ligas contendo alumínio, o valor da ativação de difusão é maior do que em difusão em ferro puro, o que pode estar relacionado com a distância entre os átomos de ferro na estrutura cúbica de corpo centrado.

A técnica de eletrodeposição de metais foi empregada para o estudo da permeação de hidrogênio por HILLIER e seu grupo de pesquisadores [2005]. Utilizando um substrato de metal AISI 4340 revestido por zinco e cobalto eletrodepositado, a permeação de hidrogênio foi determinada pela técnica de Devanathan–Stachurski. A eletrodeposição galvanostática foi realizada utilizando um banho com sulfatos de zinco e cobalto em sua composição, durante quinze minutos, aplicando-se uma densidade de corrente catódica de 10 mA/cm<sup>2</sup>. A utilização desses materiais demonstrou que há uma relação linear entre a taxa de permeação de hidrogênio e a fragilização medida pelos testes com carregamento lento. A quantidade de hidrogênio necessária para causar a fragilização foi de  $1.5 \times 10^{-7}$  g H átomos cm<sup>-2</sup>, sendo constante e independente do tipo de revestimento.

#### **3.5.4.2 Condições para detecção de hidrogênio**

Quando se estuda o metal ferro e/ou aço, é comum a utilização de revestimentos de níquel e paládio sobre a superfície de detecção. Estes revestimentos possuem duas funções: evitar a oxidação do ferro e aumentar a eficiência da reação de oxidação de hidrogênio [AZEVEDO 1999]. Estes revestimentos devem possuir algumas características tais como: homogeneidade, alta resistência, aderência e uma baixa porosidade.

Em experimentos realizados em laboratório, as espessuras desses filmes são de aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$ , pois as difusividades do hidrogênio no paládio e no níquel são menores se comparadas com o ferro.

A Tabela 1 abaixo apresenta diferentes níveis de difusividade do hidrogênio para vários metais e ligas metálicas.

Tabela 1 - Valores de Difusividade do hidrogênio em temperatura ambiente [SANTOS *et al.*, 1999] [NISHIMURA *et al.*, 2007].

<b>Materiais</b>	<b>Difusividade ( <math>\text{m}^2.\text{s}^{-1}</math> )</b>	<b>Temperatura</b>
<b>Níquel</b>	$\approx 7 \times 10^{-14}$	40 °C
<b>Paládio</b>	$\approx 7 \times 10^{-11}$	40 °C
<b>Ferro</b>	$\approx 1 \times 10^{-9}$	40 °C

Na indústria do petróleo, os revestimentos sob a superfície de detecção, como o níquel, tem aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ . Esse aumento na espessura dos revestimentos está relacionado diretamente com a espessura dos equipamentos que geralmente são na ordem de 3 cm. Além disso, o principal parâmetro prático relacionado com a propagação de trincas é o valor da corrente de pico observado na curva de permeação e não o tempo decorrido para permeação do hidrogênio no revestimento. [AZEVEDO 1999].

O filme de níquel eletrodepositado sobre ferro ou aço usando uma solução de sulfato de níquel e cloreto de níquel apresenta uma excelente alternativa para a substituição do paládio. A reprodutibilidade de resultados de coeficiente de difusão com revestimentos finos de níquel foi apresentada por AZEVEDO [1999]. Para isto basta que a espessura do aço seja da ordem de 100 vezes maior que a espessura do revestimento.

YAMAKAWA e colaboradores [2006] compararam a permeação de hidrogênio entre dois sistemas diferentes, Pd/Fe e Pd/Ni. Os sistemas foram depositados em multicamadas em um substrato de Ferro e Níquel. Esta comparação permitiu indicar que a permeação de hidrogênio através do sistema Pd/Fe foi menor do que no sistema Pd/Ni. A baixa taxa de permeação no sistema Pd/Fe está relacionada com os sítios irreversíveis do ferro. Já na camada de Pd/Ni a alta taxa de permeação no sistema, está associada com o



tamanho dos grãos de níquel que promovem o aumento da permeação de hidrogênio entre os contornos de grão.

### 3.6 Sensores de Níquel

A utilização do níquel em dispositivos para medição da permeação de hidrogênio baseando-se na célula de Devanathan-Starchuski data de meados da década de 70.

#### 3.6.1 Célula de Níquel (NiOOH)

A célula de NiOOH foi proposta por YOSHIZAWA e colaboradores na década de 80. Este sensor consiste de uma célula eletroquímica com depósito de níquel na superfície do aço em contato com o eletrólito. O planejamento e desenvolvimento do sensor consiste de uma célula com uma solução alcalina de NaOH 0,1 mol/L, um eletrodo de referência (Hg/HgO) e uma estrutura de metal depositada com níquel, conforme Figura 15 [YU *et al.*, 2000].

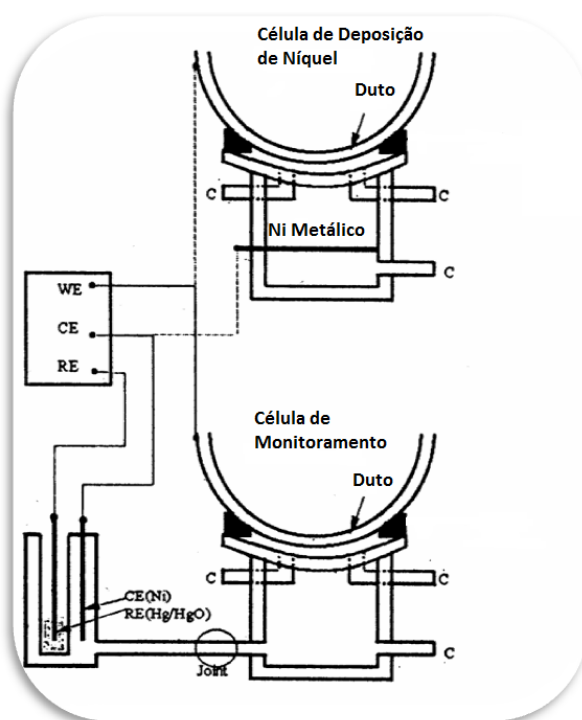


Figura 15 - Célula de niquelação (parte superior) e célula de leitura (parte inferior) pelo método de tsubakino. [YU *et. al* 1999].

O princípio de funcionamento baseia-se na formação de um óxido de níquel ( $\text{NiOOH}$ ) em solução alcalina, após polarização potencioestática anódica. O hidrogênio possui grande mobilidade neste óxido. O sistema de monitoração consiste em uma célula eletroquímica, e um potencioestato para a deposição do níquel. A variação de potencial medida no potencioestato é proporcional ao fluxo de hidrogênio permeado. [JAMBO 1995].

### 3.6.2 Célula de Níquel ( $\text{NiO}$ ) – “*Barnacle Cell*”

A célula de  $\text{NiO}$  “*Barnacle Cell*” foi um dos primeiros dispositivos apresentados, descrito por MANSFELD em [1982], utilizando a técnica de permeação de hidrogênio. Esta célula utiliza apenas a parte de extração da célula de Devanathan, assumindo que o hidrogênio é previamente distribuído homogeneamente na superfície do material [OLSON 2006]. Este sensor tem esta denominação, pois consiste no “acoplamento” a uma parede externa de um duto e/ou reservatório que possua um meio com capacidade de promover a absorção de hidrogênio pela superfície do material. A célula consiste num eletrodo de aço (ânodo), um eletrodo de  $\text{Ni/NiO}$  e um bloco de polímero politetrafluoretileno (Teflon) com abertura circular com uma junta de borracha, como mostra a Figura 16.

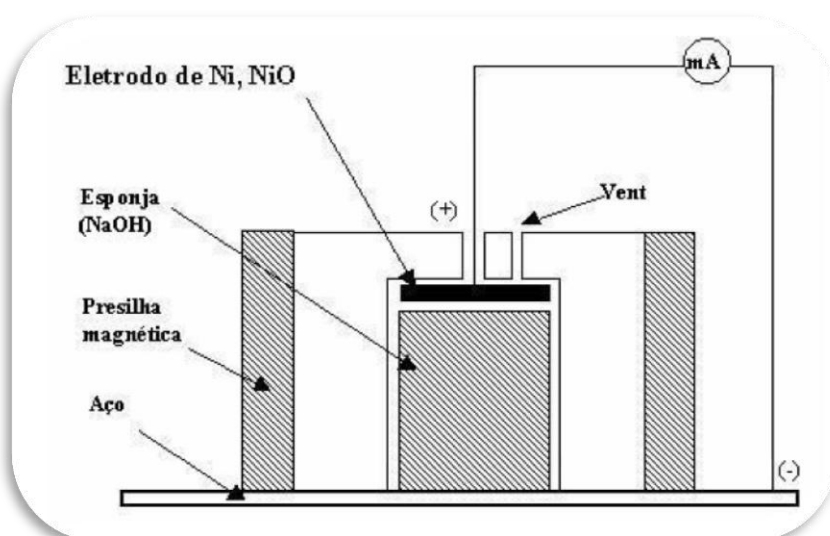


Figura 16 - Corte Transversal de uma célula de *Barnacle* para detecção de hidrogênio em aço. [YU *et al.*, 1999].

Este bloco quando acoplado a parede do tubo é capaz de gerar uma área exata de leitura. Em superfícies irregulares, tais como solda, se utiliza uma junta de um elastômero sintético (Neoprene) entre o sensor e a parede do tubo. A célula é preenchida com solução de NaOH mantendo o aço na condição de passivação de modo que a oxidação do ferro não contribua para a leitura. [MATEI 1999].

O hidrogênio que permeia através da parede do reservatório penetra no sensor, sendo prontamente oxidado. A medida dessa corrente de oxidação fornece o valor do fluxo difusivo. A oxidação ocorre no interior do dispositivo, quando o hidrogênio atômico atinge a interface eletroquímica Ni/NiO em contato com o eletrólito (NaOH 0,2 mol/L) [JAMBO 1995]. Como esta oxidação é muito intensa e não ocorre de maneira uniforme, os primeiros 10 minutos da medição não podem ser registrados.

A Figura 17 apresenta a célula em uma bancada acoplada em um potenciostato para leitura da densidade de corrente. .

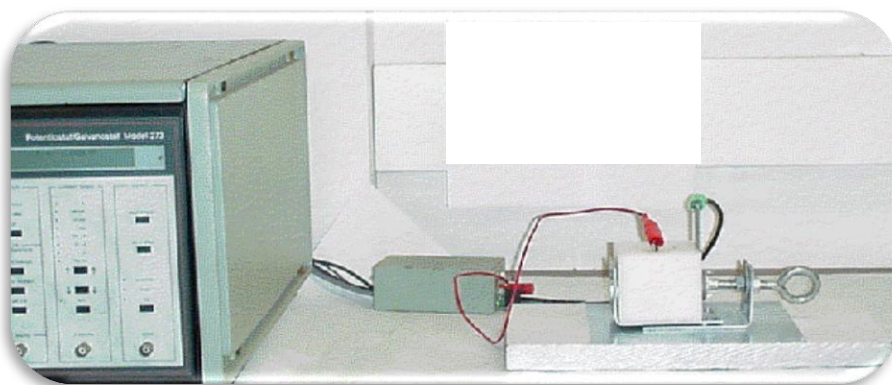


Figura 17 - Célula de *Barnacle* em bancada [MATEI 1999]

Em testes realizados, a célula de *Barnacle* apresentou um rápido tempo de resposta (13 min), sendo sensível a permeação de hidrogênio e tendo grande confiabilidade dos resultados. Esta célula é capaz de detectar quantidades de hidrogênio inferior a 1,0 ppm [MATEI 1999].

### 3.6.3 O sensor proposto

O sensor proposto será baseado na técnica de Devanathan-Stachurski. A avaliação será feita a partir da variação do potencial eletroquímico do níquel eletrodepositado em substrato de aço inoxidável AISI 316, e da liga níquel-cobalto eletrodepositada em substrato de aço inoxidável AISI 316.

Este sensor será confeccionado com o mesmo material da tubulação onde será utilizado. Seu funcionamento será baseado na formação e permeação do hidrogênio gerado, pelas reações de corrosão quando este for exposto ao meio. A utilização deste sensor tem como objetivo, ter um baixo tempo de resposta, ser monitorado pelo sistema *on line*, sendo de fácil construção e simples instalação.

Na Figura 18, pode-se observar um modelo esquemático do sensor. Ele será formado de um material de referência (grafite ou aço inoxidável), de um eletrólito sólido (Náfion), do material sensor (Níquel eletrodepositado e Níquel-Cobalto eletrodepositados) sendo cladeado ao tubo do mesmo material da tubulação.

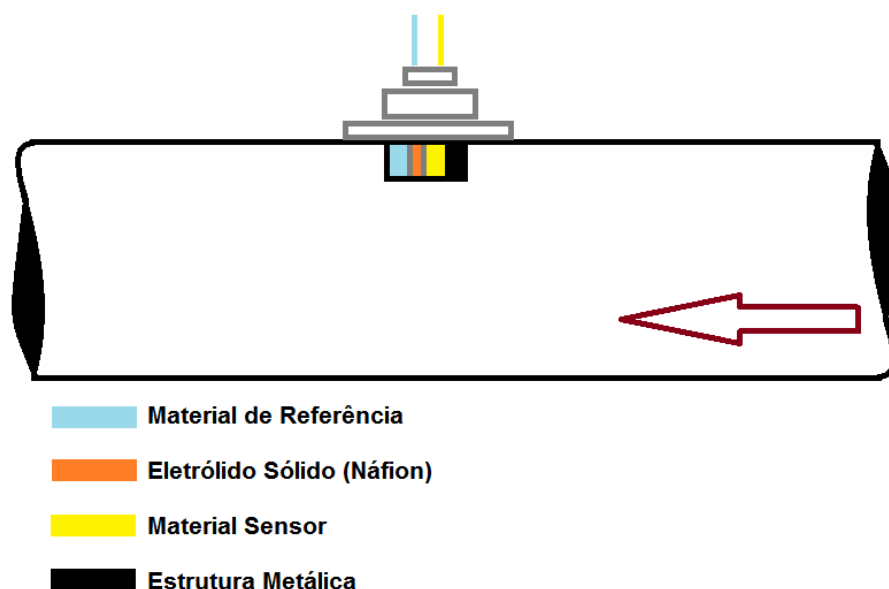


Figura 18 – Representação esquemática do sensor proposto instalado na estrutura exposta a geração de hidrogênio.

## CAPÍTULO IV

### NÍQUEL E COBALTO

#### 4.1 Aspectos gerais sobre o níquel

O níquel é um metal branco prateado, levemente duro, maleável, resistente à corrosão. A concentração de níquel na crosta terrestre é de 0,008%. A maior parte deste níquel ocorre em minerais de rochas metamórficas e ígneas podendo ser encontrado nas formas naturais como: atividades vulcânicas e intemperismo [EZUGWU *et al.*,1999].

O metal níquel é obtido por meio da exploração dos minérios sulfetados e lateríticos, ambos com reservas e depósitos conhecidos, suficientes a nível mundial, para a exploração por mais de 100 anos. Este metal possui larga utilização na produção de aços inoxidáveis, juntamente com o cromo e o molibdênio, e na produção de ligas especiais, dentre outras aplicações na área metalúrgica.

Os compostos de níquel são conhecidos no estado de oxidação, +1,+2,+3,+4 e 6. O estado mais estável é o +2, apresentado pelo aquo-íon de níquel (II)  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O}_6)^{+2}$ . O potencial padrão de redução do par  $\text{Ni(II)/Ni}$  é -0,24 V vs EPH, devido a proximidade com o potencial de redução do íon hidrogênio, a sobretensão de redução deste íon sobre o níquel não é muito grande e também, não ocorre pronta dissolução do níquel metálico em ácidos fortes.[GIOVÉDI 1998].

Atualmente ligas metalúrgicas de níquel desempenham um papel extremamente importante em motores. Além de seu uso em turbinas de avião, marinha, industrial e veicular, as ligas de níquel são usadas em veículos espaciais, motores de foguetes, aeronaves experimentais, reatores nucleares, submarinos, usinas de energia a vapor, equipamentos de petroquímicas e outras aplicações de alta temperatura [EZUGWU *et al.*,1999].

As ligas metalúrgicas de níquel, níquel-ferro, níquel-cobalto são resistentes ao calor, apresentam uma ótima combinação de resistência mecânica e resistência a degradação das superfícies em geral, não sendo igualado por outros compostos metálicos [CHOUDHURY *et al.*, 1999].

O metal é muito usado sob a forma pura, para fazer a proteção de peças metálicas, pois oferece grande resistência à oxidação. A niquelagem de peças é feita por galvanoplastia, usando banhos de sais de níquel. Já o óxido de níquel é usado como catalisador em diversos processos industriais e, dos sais, o sulfato é o mais empregado, destinando-se a banhos para niquelagem [SONAVANE *et al.*, 2010].

## 4.2 Aspectos gerais sobre o cobalto

O cobalto foi descoberto por Georg Brandt (Alemanha) em 1735. A origem do nome vem da palavra Alemã *kobald* significando gnomo ou mau espírito. O cobalto é um metal duro, relativamente não-reativo, com um brilho azul-prateado e apresenta ponto de fusão na ordem de 1490 °C. Como o ferro, o cobalto é ferromagnético e se torna passivo de reagir com agentes oxidantes fortes. É muito empregado em ligas com ferro, níquel, alumínio e outros metais [SHEDD 2008].

O cobalto apresenta dois estados de oxidação estáveis: +2 e +3. Normalmente quando presente em solução o cobalto está presente no estado +2, o que confere a solução uma cor avermelhada devido ao íon  $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O}_6))^{+2}$ . O elevado poder oxidante do íon cobalto (III) ( $E_{\text{Co(III)/Co(II)}} = +1,84 \text{ V vs EPH}$ ) faz com que ele oxide a água, sendo portanto instável em solução aquosa, o que não ocorre com o cobalto (II) ( $E_{\text{Co(II)/Co}} = -0,28 \text{ V vs EPH}$ ) [GIOVÉDI 1998].

Um fato interessante na química dos íons de cobalto em solução aquosa é a formação pelo cobalto (III) de íons complexos mais estáveis com um determinado agente complexante que o cobalto (II). Isto se deve ao fato da complexação diminuir o potencial de oxidação do par cobalto (III)/cobalto (II) para um valor abaixo daquele necessário para ocorrer a oxidação da água, tornando o complexo do íon trivalente estável em solução aquosa.

Muitas ligas metalúrgicas a base de cobalto comercial, são oriundas de sistemas de metais ternários como Cobalto-Cromo – Tungstênio e Cobalto – Cromo – Molibdênio. As ligas compostas por Níquel, Ferro-Níquel e ligas a base de Cobalto, podem ser geralmente utilizadas em temperaturas acima de

540 °C. São genericamente definidas como ligas para serviço em temperatura elevada.

As ligas a base de Cobalto podem ser genericamente descritas como sendo resistente a abrasão, resistentes a corrosão e resistentes à altas temperaturas. Muitas das propriedades destas ligas vêm da natureza cristalográfica do Cobalto (em particular sua resposta à tensão), da elevada temperatura de recristalização, da estrutura cúbica de face centrada metaestável além da baixa energia de falhas de empilhamento (EFE).

A baixa EFE, oriunda da natureza alotrópica do Cobalto, deixa as discordâncias parciais mais separadas, o que dificulta os mecanismos de deslizamento cruzado e escalonamento. Como estes processos requerem recombinação de discordâncias, há um aumento de tensão. Este aumento se traduz em encruamento do material, que é normalmente considerado benéfico para a resistência ao desgaste [YAEDU *et. al.*, 2002].

#### 4.3 Estabilidade termodinâmica

O diagrama de Pourbaix (termodinâmico) é uma representação do potencial de equilíbrio do metal e dos seus possíveis compostos em função da atividade dos íons hidrogênio ( $H^+$ ) em solução. As linhas do diagrama que dividem as áreas de estabilidade das diferentes fases são derivadas da equação de Nernst ( $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$ ). Estas linhas estabelecem as zonas de estabilidade termodinâmica do metal e dos vários compostos que podem ser formados, tais como: óxidos, hidróxidos etc. e auxiliam na compreensão da termodinâmica da transição do estado ativo ao passivo [BARD 1980].

As linhas (a) e (b) das Figuras 19 e 20 representam a estabilidade da água, acima da linha (b) ocorrem reações de liberação de oxigênio. Já na região abaixo da linha (a) há a liberação do gás hidrogênio.

O diagrama de Pourbaix fornece informações sobre as zonas de imunidade, de dissolução e/ou de passivação de um metal em um dado intervalo de potencial e pH. Entretanto, com relação às zonas de dissolução, nenhuma predição pode ser feita sobre as taxas de corrosão [POURBAIX 1974].

### 4.3.1 Diagrama de Pourbaix do níquel

A Figura 19 apresenta um diagrama potencial – pH para o sistema níquel – água à temperatura de 25 °C.

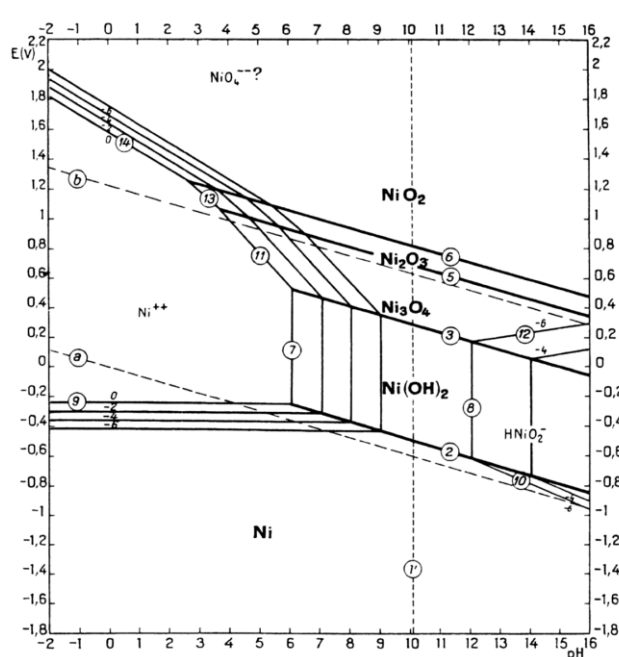


Figura 19 - Diagrama de Pourbaix do sistema Ni– H<sub>2</sub>O à 25 °C  
[POURBAIX, 1974]

O diagrama apresentado acima é válido apenas para soluções aquosas sem substâncias com as quais o níquel pode formar complexos solúveis ou sais insolúveis.

Ainda de acordo com a Figura 19, o hidróxido de níquel Ni(OH)<sub>2</sub> é uma substância termodinamicamente estável em água ou em soluções neutras ou levemente alcalinas, livres de agentes oxidantes ou redutores. Em soluções muito alcalinas, esta substância dissolve-se em íons HNiO<sub>2</sub><sup>-</sup>. A oxidação destes íons, em meio alcalino, pode formar Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiO<sub>2</sub>.

O diagrama de Pourbaix (Figura 19) indica que o Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pode ser facilmente dissolvido em soluções ácidas com pH menor que 6, enquanto os íons Ni<sup>2+</sup> podem se reduzir a Ni<sup>0</sup> na presença de H<sub>2</sub> em pH's menores que 4. [AHN *et al.*, 2010].



Ainda segundo este diagrama, em soluções sem agentes complexantes e oxidantes, o níquel não deve sofrer corrosão em meios neutros e alcalinos e deve corroer levemente em soluções ácidas. Já em soluções ácidas ou muito alcalinas contendo agentes oxidantes, o níquel é bastante corroído. Soluções oxidantes neutras ou levemente alcalinas formam uma camada de óxido sobre a superfície do níquel [KAEFER 2004].

Observa-se experimentalmente que nos casos em que a solução utilizada não contém agentes oxidantes e na ausência de qualquer polarização anódica, ou seja, na ausência de ação oxidante, o níquel é bastante corroído em todos os valores de pH e não apenas em soluções neutras e alcalinas. Isto ocorre, provavelmente, devido à grande irreversibilidade da reação de corrosão do níquel:  $(\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-)$

#### 4.3.2 Diagrama de Pourbaix do Cobalto

O diagrama de Pourbaix do sistema cobalto – água é representado na Figura 20. Este diagrama mostra as condições de estabilidade termodinâmica do cobalto e dos seus derivados que podem existir na presença de água ou de soluções aquosas livres de substâncias que possam formar complexos solúveis ou sais insolúveis com o cobalto.

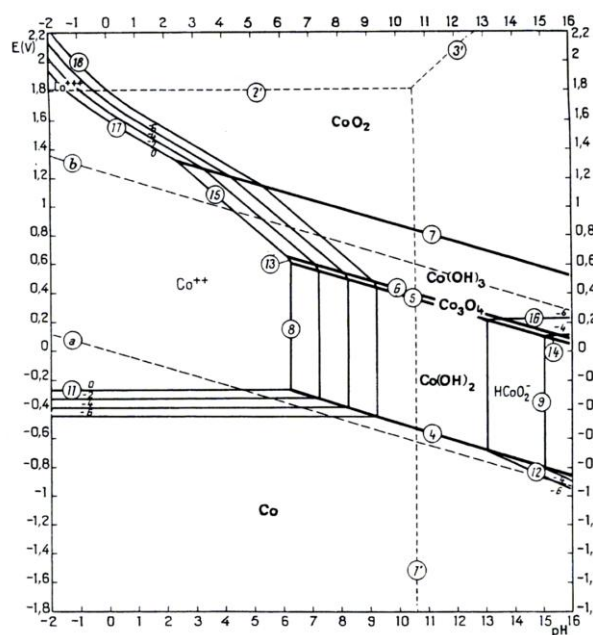


Figura 20 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Co - H<sub>2</sub>O A 25 °C [POURBAIX 1974]

Baseando-se no diagrama termodinâmico acima, é possível verificar que a resistência à corrosão do cobalto em soluções aquosas, sem substâncias complexantes, depende do pH. O cobalto em presença de oxigênio corrói ativamente em meio ácido formando óxidos em regiões onde o pH fica em torno de 7.

Existe uma grande variedade de óxidos de cobalto termodinamicamente estáveis. A ausência de oxigênio torna o cobalto em pH's acima de 7 imune. Em eletrólitos oxidantes, o cobalto pode estar no estado ativo ou passivo dependendo do tipo e concentração do eletrólito, da densidade de corrente e da temperatura [CHIVOT *et al.*, 2008].

Em soluções aquosas os íons Co (II) são estáveis podendo existir em meio ácido ou em meio neutro. Estes íons precipitam-se na forma  $\text{Co(OH)}_2$  em pH's em torno de 7,5 [CHARLOT 1963 In CHIVOT *et al.*, 2008].

## **CAPÍTULO V**

### **ELETRODEPOSIÇÃO**

#### **5.1 Processos de eletrodeposição**

O processo de eletrodeposição está associado com a formação de depósitos por meio de reações eletroquímicas. Através deste processo há a transferência de cargas entre a interface eletrodo/eletrólito, ocorrendo reações químicas onde os produtos são sólidos e finos. Essas reações que ocorrem na superfície do substrato podem ser de caráter redutor ou oxidante. As reações redutoras ocorrem pela transferência de elétrons do eletrodo para o eletrólito (deposição catódica), e durante as reações oxidantes há a transferência de elétrons do eletrólito para o eletrodo (deposição anódica) [MUNFORD *et al.*, 2002].

As técnicas de deposição de metais mais utilizadas são: eletrodeposição galvanostática, potenciostática, eletrodeposição espontânea e deposição pulsada. A técnica de eletrodeposição galvanostática consiste na fluidez da corrente através da célula eletroquímica, sendo está mantida constante. A técnica de eletrodeposição potenciostática consiste na aplicação de um

sobrepotencial onde este é mantido fixo durante a deposição. A deposição química espontânea também conhecida como “*electroless*” não exige aplicação de corrente ou potencial, pois a mesma ocorre espontaneamente. Já na deposição pulsada, aplicam-se pulsos de corrente ou potencial na célula eletrolítica. A espessura do filme que é depositado em todas essas técnicas é determinada pelo tempo.

Estas técnicas podem a partir de um único eletrólito com diferentes íons metálicos dissolvidos, depositar camadas com diferentes componentes. As características morfológicas e estruturais dos filmes podem variar de acordo com a densidade de corrente utilizada ou potencial aplicado. Durante o processo de eletrodeposição deve-se verificar e controlar a formação secundária de hidrogênio [MUNFORD *et al.*, 2002].

### 5.1.1 Sistemas de Eletrodeposição

Os sistemas de eletrodeposição podem variar de acordo com a composição, natureza dos complexos, aditivos, pH, concentração e razão molar entre os íons metálicos, assim como as variáveis de densidade de corrente, temperatura e agitação. O processo de eletrodeposição pode ser classificado em cinco sistemas [BRENNER 1984][SANCHES *et al.*, 2007].

- Codeposição Regular → Pode ocorrer geralmente quando o processo é controlado pela difusão. Os efeitos das variáveis de processo na composição dos depósitos são determinados pelas mudanças na concentração dos íons metálicos na camada de difusão catódica e são, conseqüentemente, previstos pela teoria de difusão. O metal mais nobre é eletrodepositado em porcentagens maiores pela diminuição da densidade de corrente, elevação de temperatura, aumento da concentração total do metal e agitação. Esta forma de codeposição ocorre principalmente em banhos contendo íons metálicos livres, porém pode ocorrer com íons complexados. Nesta classe podem-se encontrar ligas de estanho-chumbo, bismuto cobre etc.

- Codeposição Irregular → Esta forma de deposição é definida pelo controle em maior extensão do potencial de ativação do que pelo fenômeno de difusão. Os efeitos de algumas variáveis do processo influenciam na composição dos eletrodepósitos de acordo com a teoria de difusão, porém outras variáveis têm comportamento contrário a esta teoria. Geralmente ocorre em soluções contendo íons complexos. Os metais que podem ser incluídos nesta classe são: cobre-zinco e cobre estanho em soluções de cianeto.
- Codeposição de Equilíbrio → Caracteriza-se pela deposição a partir de uma solução que está em equilíbrio químico com os metais eletrodepositados. Este sistema é o único em que a razão molar dos íons metálicos no banho é igual a razão molar dos metais no eletrodepósito. Poucas são as ligas pertencentes a esse grupo, dentre elas pode-se citar: cobre-níquel, eletrodepositadas a partir de banhos de tiosulfato; estanho-chumbo e cobre-bismuto eletrodepositados a partir de banhos ácidos
- Codeposição Anômala → Nesta forma de codeposição o metal menos nobre é depositado preferencialmente. Esta característica ocorre somente sob condições bem determinadas de concentração e variáveis de operação. Geralmente ocorre com íons livres ou complexados e está frequentemente associado à eletrodeposição de ligas contendo um dos três metais do grupo do ferro (cobalto, níquel e ferro).
- Codeposição Induzida → Ocorre na deposição de ligas contendo metais como molibdênio, tungstênio ou germânio. Estes metais não podem ser eletrodepositados na forma metálica individualmente, mas depositam formando ligas com metais do grupo do ferro.

Os três primeiros sistemas podem ser denominados de codeposição normal, pois se caracterizam por apresentarem a deposição preferencial do metal mais nobre. Os dois últimos sistemas são denominados de codeposição anormal porque há deposição preferencialmente do metal menos nobre.

## 5.2 Eletrodeposição do níquel

Devido à importância industrial do processo de eletrodeposição de níquel, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de elucidar as etapas que participam do seu mecanismo. O banho de Watts é o mais popular processo de galvanoplastia a base de níquel e ácido bórico. Este último tem a capacidade de controlar o pH do banho, com o objetivo de gerar uma deposição plana e dúctil. [TILAK *et al.*, 1977 In CHAO-QUN *et al.*, 2007]. Há um consenso entre a maior parte das pesquisas desenvolvidas nesta área de que a eletrodeposição do níquel depende de uma série de fatores tais como: pH, natureza do ânion, concentração do cátion e aditivos.

Dentre os fatores que tem mais influência sobre a eletrodeposição de níquel, o pH está entre os mais importantes.

HOLM e O'KEEFE [2000] verificaram o efeito do pH sobre a qualidade dos depósitos. Eles observaram que ao diminuir o pH do eletrólito para aproximadamente 2,0, eram obtidos depósitos de boa qualidade. No entanto ao aumentar o pH para 3,5 a morfologia do depósito foi severamente degradada. Os espectros de impedância obtidos em pH 2,0 mostraram um único arco capacitivo com capacitância de cerca de  $62 \mu\text{F.cm}^{-2}$ , enquanto que em pH 3,5 a capacitância do depósito aumentou para  $38 \text{ mF.cm}^{-2}$ , sendo atribuída à má qualidade do depósito proveniente da maior formação de óxidos.

MIRKOVA e colaboradores [2003] estudaram o efeito do pH na reação de desprendimento do hidrogênio que ocorre simultaneamente à deposição de Ni. O desprendimento e a permeação do hidrogênio foram estudadas numa célula convencional de Devanathan [DEVANTHAN e STACHURSKI 1962]. Onde se verificou que a velocidade de permeação aumentava quando as condições de eletrodeposição variavam aumentando a alta taxa de desprendimento de hidrogênio sobre o depósito de níquel. Observou-se também que a taxa de permeação aumentava à medida que o pH diminuía devido ao aumento da concentração de íons de hidrogênio ( $\text{H}^+$ ). Segundo EBRAHIMI e AHMED [2003] a geração de bolhas de hidrogênio está diretamente associada a altas densidades de corrente, e que a presença dessas bolhas levariam a formação de microfalhas no depósito e a uma diminuição na eficiência de corrente de deposição do níquel.

Outro fator muito importante no processo de eletrodeposição é a escolha do substrato. Vários autores estudaram substratos de latão, aço, ferro, platina, níquel, ouro entre outros. [MOHANTY *et al.*, 2002][KARAYIANNI *et al.*, 2002], [ZHANG e YOSHIARAZ 2004] [ABOU-KRISHA 2005], [MALPASS *et al.*, 2004].

A concentração e o tipo de ânion presente no eletrólito também têm sido considerados como parâmetros importantes que influenciam o processo de eletrodeposição.

A utilização de uma solução de citrato trisódico como um agente complexante com solução tampão de ácido bórico foi proposta por CHAO-QUN e colaboradores [2007]. Os efeitos sob diferentes condições de banho foram investigados, a densidade de corrente, pH e temperatura. As condições ótimas para produção de depósitos de níquel encontrada foi: 350 g/L de  $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 45 g/L  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 30 g/L de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  em pH=4 a 55 °C. MISHRA e BALASUBRAMANIAM [2004] realizaram a eletrodeposição utilizando um banho de Watts de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  240 g/L,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  30 g/L e  $\text{H}_3\text{BO}_3$  30 g/L numa temperatura de 45°C empregando uma densidade de corrente catódica de 0,3 A/cm<sup>2</sup>. Nestas condições encontraram depósitos de níquel com grãos entre 8-28 nm de granulometria. Com o aumento da densidade de corrente o filme eletrodepositado se tornou mais irregular e não homogêneo. Através das curvas de Tafel e de polarização linear foi determinada a taxa de corrosão diminuía em superfícies com tamanhos de grão de níquel menores.

### 5.3 Eletrodeposição da Liga níquel-cobalto

Os filmes e as ligas depositados eletroquimicamente têm interesse tecnológico, pois apresentam boa propriedade de resistência magnética. Muitos destes materiais são preparados por *sputtering*, evaporação, deposição por vapor químico (CVD) e outros processos de deposição à vácuo. No entanto, a eletrodeposição tem várias vantagens sobre esses métodos, tais como: equipamentos mais simples e baratos e menor complexidade no processo. Se a eletrodeposição for comparada com os processos de deposição a vácuo, onde os substratos são aquecidos bem acima da temperatura ambiente, a eletrodeposição normalmente é feita a temperatura ambiente. [VILCHENSKI *et al.*, 2003].

A adição de ânions em eletrólitos de sulfatos, citratos e acetatos foram propostas por GOLODNITSKY *et al.*, [2002]. As variações estudadas foram aquelas normalmente utilizadas em processos industriais e processos eletroquímicos. A concentração de níquel (II) variou entre 0,5 mol/L e 1,2 mol/L e a concentração de cobalto foi de 0,04 mol/L a 0,6 mol/L. A variação do pH ficou entre 2,0 e 5,4, enquanto que a temperatura utilizada foi de 55°C. Os depósitos de sulfato em pH igual a 5, bem como densidades de corrente catódicas maiores que 5 A/dm<sup>2</sup> incluíam hidróxidos metálicos. A taxa de oxidação obtida à alta temperatura do revestimento da liga de níquel e cobalto utilizando ânions de sulfato foi o dobro do que aquelas sem aditivos. Os complexos de ânions de citrato envolvidos na deposição da liga metálica eliminam a incorporação de hidróxidos, permitindo uma baixa tensão interna. A adição de ânions aumentou a estabilidade e as propriedades da liga numa ampla faixa de pH e densidades de corrente.

O efeito dos íons sulfato e citrato também foram estudados por GÓMEZ e seu grupo de pesquisadores [2005]. Nesta pesquisa foram variados os efeitos do pH, da concentração de Ni(II) e Co(II) e as concentrações de citrato, afim de se analisar as suas influências sobre a deposição. O banho de citrato promoveu uma deposição anômala na liga de níquel e cobalto. A variação das razões molares de Ni(II) e Co(II) promoveram depósitos homogêneos.

Já BAI e HU [2002] investigaram os efeitos da temperatura e pH dos banhos utilizados durante a eletrodeposição de níquel e cobalto, assim como o intervalo de potenciais e o número de ciclos empregados na técnica de voltametria cíclica. Os pesquisadores propuseram uma reação correspondente à eletrodeposição do níquel e à codeposição do cobalto. O banho utilizado na eletrodeposição foi a base de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e CoCl<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O, onde o pH foi mantido na faixa de 2 a 3 e o substrato utilizado foi cobre puro (99,5%). As variações dos depósitos foram completamente inibidas na faixa de potenciais entre 0 e 1,2 V em um banho com pH igual a 2. O aumento do pH favoreceu a formação de hidróxidos na superfície do substrato.

LUPI e colaboradores [2009] desenvolveram um estudo sobre o desempenho de ligas níquel-cobalto para desprendimento de hidrogênio em meio alcalinos. A eletrodeposição da liga foi realizada utilizando uma célula de dois compartimentos separados com uma membrana de polipropileno para

evitar a migração de íons de hidrogênio do anodo para o catodo. A concentração de níquel no banho foi fixada em 40 g/L, enquanto que a variação de cobalto foi de 0,1 a 16 g/L. A concentração do ácido bórico foi de 20 g/L em um pH de 4,2. Foi estabelecido que a dessorção do hidrogênio depende da quantidade de cobalto, ou seja, quanto maior a sua concentração, maior será a dessorção de hidrogênio. A decomposição e o excesso de hidrogênio gerado foram menores nas ligas que continham entre 41 a 64 em massa de concentração de cobalto, onde houve o sinergismo entre as propriedades catalíticas do níquel (pequena geração de hidrogênio em baixos valores de potencial) e do cobalto (alta absorção de hidrogênio).

A adição de MoS<sub>2</sub> no banho de eletrodeposição de Níquel e Cobalto foi proposto por SHI e seu grupo de pesquisadores [2008]. O banho possuía composição de: 200 g/L NiSO<sub>4</sub>, 40 g/L NiCl<sub>2</sub>, 20g/L CoSO<sub>4</sub>, 30g/L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 1g/L MoS<sub>2</sub> e o substrato utilizado foi o metal alumínio. A introdução de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> promoveu uma mudança no sentido negativo do potencial de redução da camada da liga níquel cobalto. Esta adição de MoS<sub>2</sub> não mostrou nenhum efeito significativo sobre o processo de eletrodeposição. As partículas apresentaram-se dispostas de uma maneira homogênea contribuindo assim, para as propriedades tribológicas do revestimento.

No presente trabalho, espera-se que com a utilização de cobalto, formando uma liga de níquel-cobalto, o filme gerado por meio de eletrodeposição galvanostática tenha uma maior reversibilidade em relação ao processo de permeação de hidrogênio. Essa maior reversibilidade poderá estar associada com um menor tamanho de grão e uma maior área superficial.



## CAPÍTULO VI

### MATERIAL E MÉTODOS

#### 6.1 A célula eletroquímica e seus eletrodos

Os ensaios de caracterização do metal eletrodepositado foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com corpo de vidro e capacidade de aproximadamente 100 ml de solução. O fechamento desta célula consiste em uma tampa de cinco orifícios, onde três deles eram designados ao eletrodo de trabalho (ET), referência (ER) e ao eletrodo auxiliar (EA). Os outros dois orifícios eram referentes à utilização do borbulhador de gás nitrogênio com pureza de (99,996%) e o outro para saída do saturado. (Figura 21).



Figura 21 – Fotografia da célula de três eletrodos

O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS),  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{KCl}_{\text{sat}}$ , sendo confeccionado em nosso próprio laboratório, conforme pode ser observado na Figura 22. Este eletrodo foi confeccionado em um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro interno, sendo uma extremidade com mercúrio em contato com um fio de platina já soldado no vidro; sobre o mercúrio era colocada uma pasta de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  e a outra extremidade do tubo era fechada com papel de filtro. A conexão externa foi soldada com um fio de cobre a platina, pela outra extremidade do tubo. Este foi finalmente encaixado com

uma junta esmerilhada 14/20 em outro tubo. Este conjunto foi acondicionado em uma camisa de vidro porosa, o qual continha a solução de KCl saturado.



Figura 22 – Fotografia do eletrodo de referência

O eletrodo auxiliar (Figura 23) ou contra eletrodo consistia de uma placa de platina com área de  $2\text{ cm}^2$ , sendo aproximadamente o dobro da área do eletrodo de trabalho.

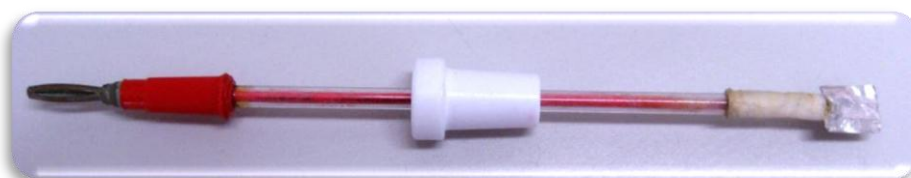


Figura 23 – Fotografia do eletrodo Auxiliar – Contra Eletrodo

O eletrodo de trabalho foi obtido através da técnica de eletrodeposição galvanostática sobre o substrato de aço inoxidável AISI 316 (Figura 24).

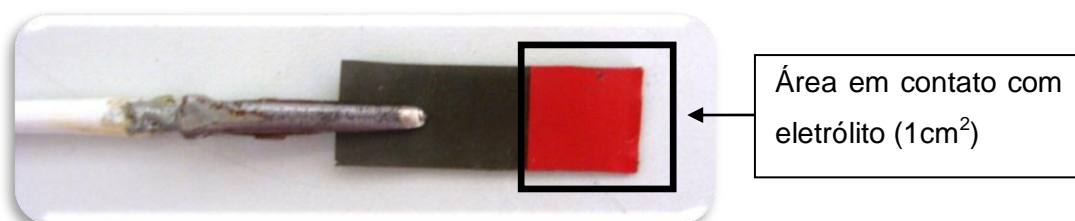


Figura 24 – Fotografia do eletrodo de Trabalho

#### 6.1.1. Eletrólito utilizado

Durante os ensaios para o estudo do processo de permeação de hidrogênio, a solução utilizada foi NaOH  $0,1\text{ mol/L}$ , sendo mantida em uma

temperatura de 25°C, com um pH em torno de 13. Cabe ressaltar que estas condições já foram otimizadas com pesquisas realizadas em nosso grupo de pesquisa [SILVA *et al.*, 2007].

### **6.1.2. Equipamentos**

Os ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto (OCP), cronopotenciometria e voltametria cíclica foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato da marca Voltalab de modelo 301HGZ conectado a um computador para leitura dos respectivos resultados.

A morfologia e topografia das superfícies dos eletrodos foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura, onde era acoplada a sonda de energia dispersiva para determinação elementar.

A técnica de difratometria de raios-X foi realizada num equipamento da marca Shimadzu de modelo X6000.

## **6.2. Técnicas Eletroquímicas**

### **6.2.1. Voltametria Cíclica**

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas de corrente-potencial. Estes perfis são obtidos durante a eletrólise dessa espécie em uma célula eletroquímica constituída de, pelo menos, dois eletrodos, sendo um deles o eletrodo de trabalho e o outro um eletrodo de referência [ALEIXO 2003]. O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. A aplicação deste potencial no sistema de trabalho gera uma perturbação que é caracterizada pela Figura 25. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente vs. potencial obtida é chamada de voltamograma. Dentre suas principais aplicações estão à obtenção de informações sobre mecanismos de reações eletroquímicas, tais como a reversibilidade de processos redox e dados

semiquantitativos de parâmetros cinéticos e transporte de massa [ASM METALS HANDBOOK V. 10].

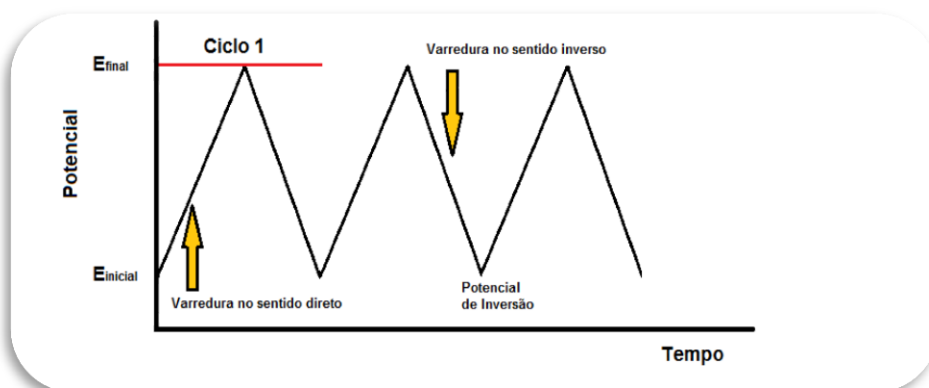


Figura 25 - Perturbação em um experimento de voltametria cíclica

A Figura 26 ilustra a resposta esperada para um par redox reversível para um único ciclo de varredura.

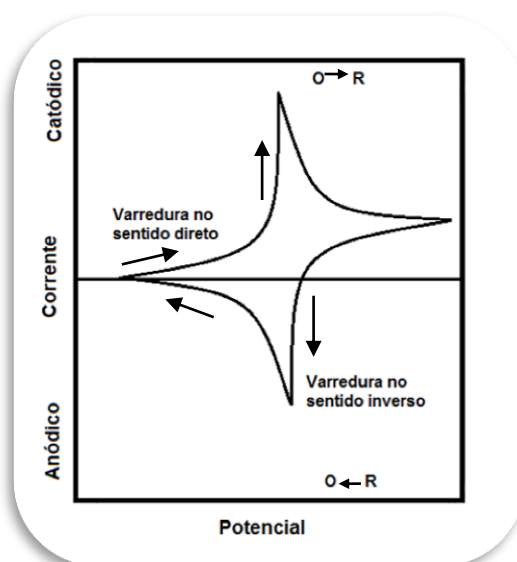


Figura 26 – Voltamograma típico para um par redox reversível  $O + Ne^- \leftrightarrow R$

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para observar os processos de redução e oxidação na superfície do eletrodo. A estabilidade do material foi verificada utilizando a técnica após todo ciclo de carregamento, com o objetivo

de observar o comportamento da superfície após os ciclos de carregamento de hidrogênio. A velocidade de varredura utilizada foi de  $10 \text{ mVs}^{-1}$  na faixa de potenciais entre  $-1,5 \text{ V}$  e  $1,0 \text{ V}$ .

### 6.2.2. Potencial de circuito aberto

O Potencial de circuito aberto (OCP) é o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência quando nem potencial e nem corrente são aplicados. Este método se caracteriza pelo monitoramento do potencial em relação ao tempo, até que nenhuma variação nestes perfis de potencial em relação ao tempo seja observada. Por meio deste processo espontâneo podem-se conhecer os potenciais de circuito aberto e o tempo necessário para a sua estabilização [MARINO e MASCARO 2004].

A utilização da técnica em circuito aberto teve como objetivo principal a verificação do tempo de estabilização do eletrodo em um experimento inicial. Após o carregamento catódico na superfície do eletrodo utilizando uma densidade de corrente negativa, a técnica foi novamente utilizada, com o objetivo de verificar possíveis alterações na superfície no eletrodo.

### 6.2.3. Cronopotenciometria

A técnica eletroquímica chamada de cronopotenciometria consiste na aplicação de uma corrente controlada entre o eletrodo de trabalho e eletrodo auxiliar por um determinado tempo, onde como resposta, obtém-se a variação do potencial (vs. ER) com o tempo. Nesta pesquisa será utilizada a técnica de cronopotenciometria, conforme mostra a Figura 27.

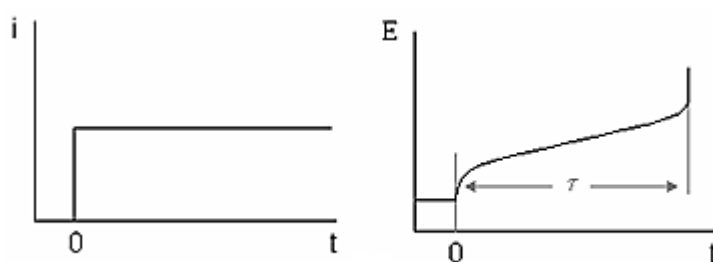


Figura 27 – Técnica de Controle de Corrente [BARD 1980]

Esta técnica foi realizada com três diferentes densidades de corrente catódica, a fim de se verificar o processo de desprendimento de hidrogênio, sendo que cada densidade de corrente foi aplicada durante períodos de 10,20 e 30 minutos como apresentados na Tabela 2. O processo de carregamento de hidrogênio foi realizado com o mesmo eletrodo a fim de se verificar a reversibilidade.

Tabela 2 - Ciclo de Carregamento Catódico

Tempo em OCP (min)	Dens. de Corr. Catódica mA/cm <sup>2</sup>	Tempo de Carregamento (min)	Quantidade
50	40	10	5x
50	40	20	5x
50	40	30	5x
50	60	10	5x
50	60	20	5x
50	60	30	5x
50	80	10	5x
50	80	20	5x
50	80	30	5x

#### 6.2.4 Técnica de Permeação de Hidrogênio (Devanathan-Stachurski)

Esta técnica é usada para obter valores quantitativos das propriedades de interação a partir do trabalho de Devanathan e Stachurski [1963]. A idéia inicial da técnica era quantificar a concentração de  $H^0$  sobre a superfície de um eletrodo de paládio, mas terminou sendo utilizada para avaliar o transporte deste elemento no metal. É realizada numa célula denominada de permeação, a qual é constituída por dois compartimentos: o anódico e o catódico. Estes compartimentos são separados por uma membrana metálica (eletrodo de trabalho). O lado anódico é composto por um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar. Já o lado catódico é composto por um eletrodo auxiliar como mostra a Figura 28.

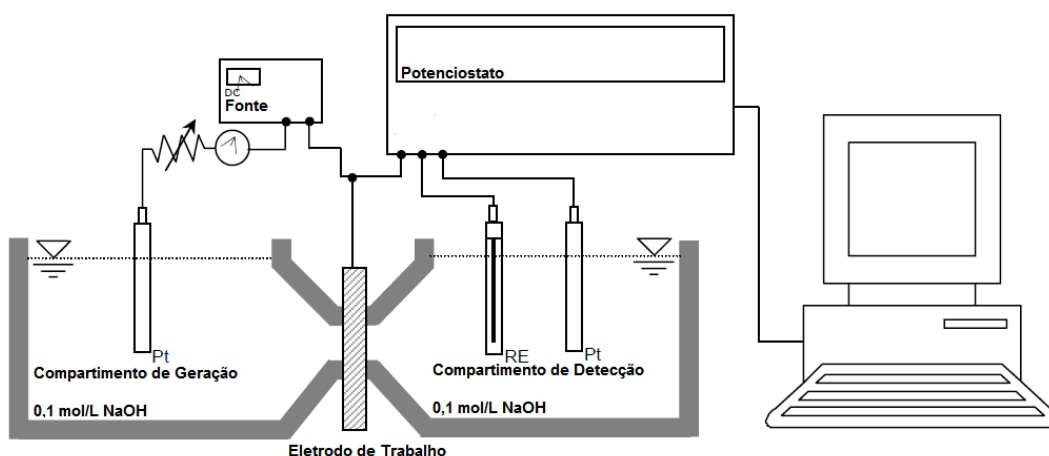


Figura 28 - Esquema da célula de permeação (CDS)

Geralmente, no compartimento catódico, ou chamado também de geração, aplica-se uma corrente catódica para produzir hidrogênio na interface metal/solução. Este hidrogênio produzido é absorvido, sendo difundido através do metal até a outra superfície da membrana metálica, onde então se aplica uma polarização anódica para oxidar o hidrogênio ( $H^0 \rightarrow H^+ + e^-$ ) e manter a concentração nesta superfície. Essa oxidação dá origem a uma corrente, a qual é proporcional ao fluxo de hidrogênio que atravessa a membrana de metal (eletrodo de trabalho).

## 6.4 Técnicas de caracterização superficial

### 6.4.1 Difratometria por raios-X

A difratometria por raios-X é umas das principais técnicas que permite estudar e caracterizar a microestrutura de materiais cristalinos. Os raios-X ao atingirem o material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios-X após sua colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente [ASM METALS HANDBOOK V. 10].

Se os átomos que geram espalhamento estiverem arranjados de maneira ordenada, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda de radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração de raios-x podem ser observados em vários ângulos conforme mostra a Figura 29 [ASM METALS HANDBOOK V. 10].

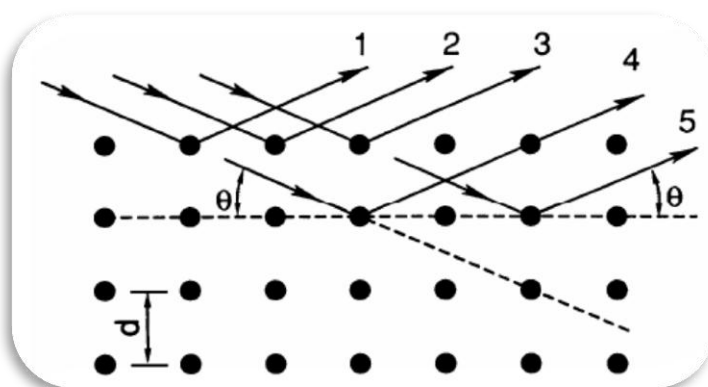


Figura 29 – Esquema de incidência de raios - X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), e as seguintes condições de trabalho: voltagem 40 kV, corrente 40 mA, velocidade de varredura de  $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$ . As amostras foram acondicionadas em porta amostra de vidro com diâmetro 1 cm.



#### **6.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite o estudo da morfologia e topografia de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de fácil interpretação. O MEV consiste basicamente de uma coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que proporciona uma imagem ampliada de 10 a 200.000 vezes, permitindo a observação de superfícies irregulares. No MEV, um feixe de elétrons com energia entre 5 e 40 keV incide sobre a superfície, dissipando energia através de colisões inelásticas com os átomos do alvo. O microscópio eletrônico de varredura permite a análise por EDS (Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X) dos átomos que se encontram na superfície da amostra, caracterizando os diferentes elementos que podem ser encontrados na amostra [FILHO 1989].

Nesta pesquisa, a análise via MEV teve como finalidade a caracterização das superfícies dos eletrodos: malha de aço inoxidável AISI 316 (M316), níquel metálico (NiSS), níquel eletrodepositado (NiM316) e da liga níquel-cobalto eletrodepositada (NiCoM316) quanto à sua morfologia, porosidade e elementos, antes e após os sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio.

## **6.5 Metodologia utilizada**

Para os estudos de permeação, os eletrodos foram preparados utilizando a técnica de eletrodeposição galvanostática.

### **6.5.1 Preparação dos eletrodos de trabalho**

#### **6.5.1.1 Malha de Aço inoxidável AISI 316**

O eletrodo de trabalho da malha de aço inoxidável AISI 316 (M316) foi adquirido comercialmente, possuindo 0,18 mm de diâmetro do fio e 0,45 mm de abertura entre os fios. Este eletrodo foi dimensionado para uma área de 1cm<sup>2</sup>.

Antes de iniciar o carregamento de hidrogênio, a malha de aço inoxidável foi imersa em etanol hidratado durante 30 minutos, sendo logo em seguida lavada com água destilada. Para a realização dos experimentos um dos lados do eletrodo foi isolado com material isolante de pvc comercial, a fim de se obter uma área de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>.

#### **6.5.1.2 Níquel eletrodepositado em substrato de aço inoxidável AISI 316**

Para obtenção do eletrodo de trabalho NiM316, primeiramente a malha de aço inoxidável AISI 316 foi cortada com dimensões de 10x12 cm.

O substrato (Catodo de Trabalho) foi limpo com água destilada e imerso em etanol hidratado por 30 minutos, logo em seguida sendo lavado com água destilada. O eletrólito utilizado na eletrodeposição foi o banho de Watts de 240 g/L de NiSO<sub>4</sub>, 30 g/L de NiCl<sub>2</sub> e 30 g/L de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, sendo todos os reagentes de grau analítico. O sistema foi aquecido e mantido a 60 °C ±2 °C. A densidade de corrente catódica utilizada foi de 50 mA/cm<sup>2</sup>, sendo gerada por uma fonte de alimentação POWERBRAS 220V e 0~30A. O anodo do sistema consistia numa rede de platina.

O esquema de eletrodeposição (Figura 30) transcorreu durante dois períodos de 20 minutos cada, onde durante o intervalo, o substrato foi novamente limpo para retirada de excessos da solução.

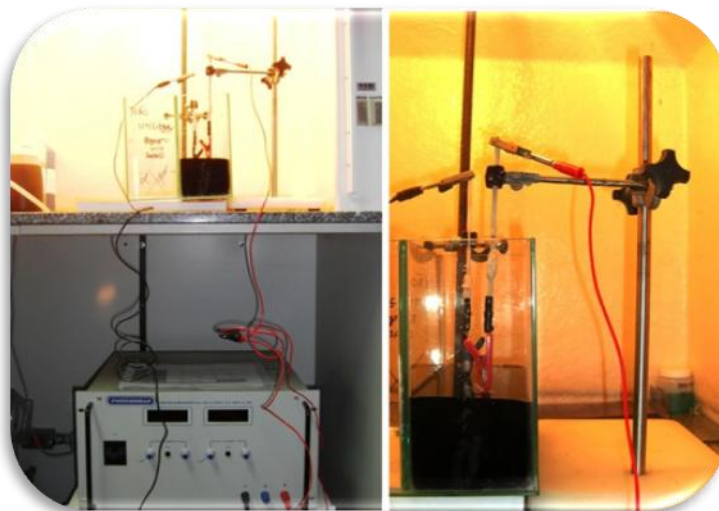


Figura 30 – Fotografia do sistema de eletrodeposição de níquel e da liga níquel-cobalto sobre aço inoxidável 316

#### **6.5.1.3 Níquel eletrodepositado sem substrato de aço inoxidável AISI 316**

O eletrodo NiSS, foi preparado sob as mesmas condições do eletrodo NiM316 conforme item 6.5.1.2. O substrato utilizado nesta eletrodeposição foi o alumínio com o objetivo de descolar o filme depositado da superfície, gerando assim uma folha de níquel metálico. Esta folha por sua vez possuía 0,2 mm de espessura.

#### **6.5.1.4 Liga de Níquel Cobalto eletrodepositado em substrato de aço inoxidável AISI 316**

A eletrodeposição da liga níquel-cobalto foi realizada sob as mesmas condições da eletrodeposição de níquel (Figura 30).

O substrato da eletrodeposição (Catodo de Trabalho) foi cortado com dimensões de 10x12 cm, sendo logo em seguida limpo com água destilada e imerso em etanol hidratado por 30 minutos. O eletrólito utilizado na eletrodeposição foi o banho de Watts modificado com 120 g/L de  $\text{NiSO}_4$ , 120 g/L de  $\text{CoSO}_4$ , 15 g/L de  $\text{NiCl}_2$ , 15 g/L de  $\text{CoCl}_2$  e de 15 g/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$  [GÓMEZ, 2005], sendo todos os reagentes de grau analítico. O sistema foi novamente aquecido e mantido a  $60^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ . A densidade de corrente catódica utilizada

foi de  $50 \text{ mA/cm}^2$ , sendo gerada por uma fonte de alimentação POWERBRAS 220V e 0~30A. O anodo do sistema consistia numa rede de platina.

O processo de eletrodeposição transcorreu durante dois períodos de 20 minutos cada, onde durante o intervalo, o substrato foi novamente limpo para retirada de excessos da solução. A utilização de dois períodos teve como principal objetivo aumentar o rendimento da eletrodeposição, afim de se obter uma melhor superfície da liga níquel-cobalto.

### 6.5.2 Carregamento de Hidrogênio

Os eletrodos foram preparados para o estudo de permeação de hidrogênio, possuindo área igual a  $1 \text{ cm}^2$ . A célula de três eletrodos possuía em seu interior a solução de NaOH 0,1mol/L sendo desaerada por 15 minutos através do borbulhamento de nitrogênio, antes de cada ensaio eletroquímico. A desaeração teve como objetivo diminuir as reações relacionadas ao oxigênio gasoso durante os ensaios. Todos os eletrodos utilizados foram submetidos à técnica de voltametria cíclica para caracterização de todos os processos que ocorrem neste sistema eletroquímico com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV/s}$  em uma faixa de potenciais entre -1,5 e 1,0 V

Os experimentos foram realizados em um potenciostato/galvanostato, em interface com um computador, utilizando o software VoltaMaster conforme mostra a Figura 31.

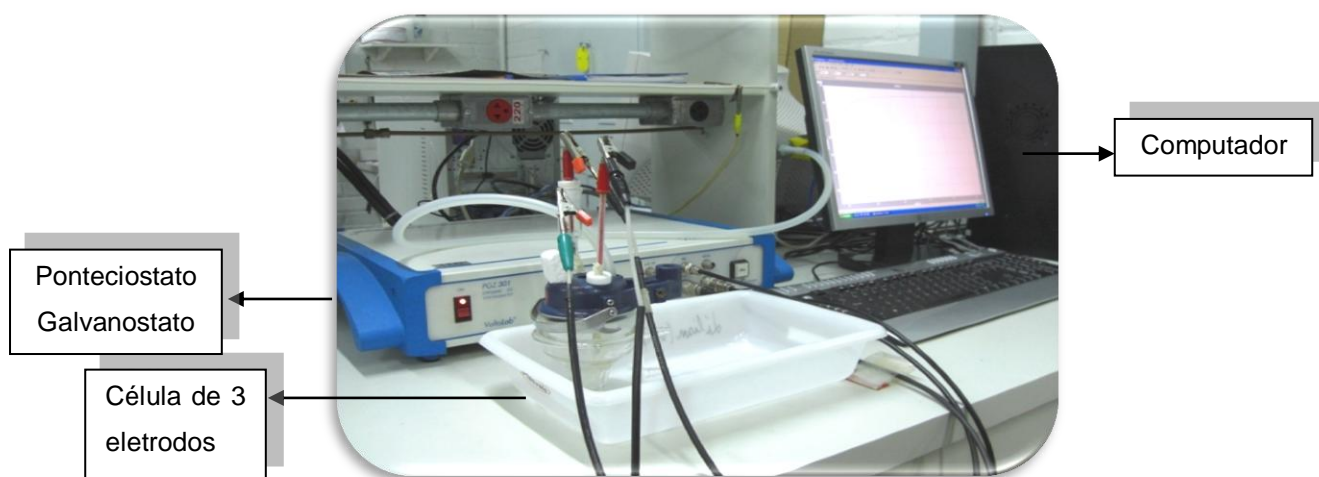


Figura 31 – Fotografia da bancada de experimentos

Num experimento inicial foi utilizada a técnica de circuito aberto para se determinar o tempo necessário para que os sistemas estivessem em equilíbrio. O tempo necessário para a estabilização dos eletrodos foi de 50 minutos.

Os eletrodos da malha de aço inoxidável AISI 316 e o eletrodo de níquel eletrodepositado sem substrato foram carregados catodicamente em uma densidade de corrente de  $40 \text{ mA/cm}^2$  com tempo de carregamento de 10 minutos. Entre cada carregamento de hidrogênio, a técnica de potencial de circuito aberto foi realizada a fim de se verificar possíveis variações superficiais relacionadas ao hidrogênio gerado.

Com o objetivo de provocar a reação de desprendimento de hidrogênio na superfície dos eletrodos de malha de aço inoxidável (M316), níquel eletrodepositado em aço inoxidável AISI 316 (NiM316), níquel eletrodepositado sem substrato (NiSS) e liga níquel-cobalto eletrodepositado em aço inoxidável AISI 316 (NiCoM316) foram programadas polarizações galvanostáticas utilizando densidades de corrente de  $40 \text{ mA/cm}^2$ ,  $60 \text{ mA/cm}^2$  e  $80 \text{ mA/cm}^2$ , com tempos de carregamento de 10, 20 e 30 minutos. Entre cada cronopotenciometria foi utilizada a técnica de potencial de circuito aberto com tempo de 50 minutos, para avaliar e verificar alterações no potencial, indicando uma possível interação com o hidrogênio.

### **6.5.3 Permeação de Hidrogênio**

Com o objetivo de avaliar o transporte e a detecção do hidrogênio atômico ( $\text{H}^0$ ), foram realizados ensaios de permeação de hidrogênio, utilizando os eletrodos de níquel (NiM316) e liga níquel-cobalto (NiCoM316). Estes eletrodos foram eletrodepositados em uma chapa de aço inox AISI 316, nas mesmas condições do item 6.5.1.2 e 6.5.1.4, com 0,42 mm e 0,25 mm de espessura respectivamente, como mostra a Figura 32.



→ Chapa de Aço Inox  
AISI 316

→ Níquel  
Eletrodepositado

→ Liga Níquel Cobalto  
Eletrodepositado

Figura 32 – Fotografia dos eletrodos de trabalho – CDS

A utilização destas chapas se deve ao fato de a técnica de Devanathan-Stachurski [1962] utilizar eletrólitos líquidos tanto no compartimento de geração, como no compartimento de detecção. O sistema experimental utilizado foi baseado em uma célula de Devanathan-Stachurski (CDS) a qual consiste em duas semi-células separadas por um metal (eletrodo de trabalho). A área exposta ao eletrólito de cada um dos lados da membrana foi de  $0,785\text{cm}^2$ . Este eletrólito utilizado nos dois compartimentos foi a solução de NaOH 0,1 mol/L. Na semi-célula de detecção foram utilizados um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e um eletrodo auxiliar de grafite (EA), e na semi-célula de geração foi utilizado um eletrodo auxiliar de grafite (EA), como mostra a Figura 33.



Figura 33 – Fotografia da célula de Devanathan – Stachurski (CDS)

Antes do processo de permeação de hidrogênio o sistema foi estabilizado em potencial de circuito de aberto (OCP) durante 50 minutos, no compartimento anódico. Logo em seguida foi aplicada uma densidade de corrente catódica de  $40 \text{ mA/cm}^2$  por meio de uma fonte contínua no compartimento catódico. O potencial imposto para oxidação do hidrogênio foi sempre 300 mV acima do potencial de corrosão em cada caso no compartimento anódico. Este potencial foi aplicado utilizando um potenciostato/galvanostato em interface com um computador como mostra a Figura 34.



Figura 34 – Fotografia da bancada de experimentos - CDS

## CAPÍTULO VII

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para um melhor entendimento dos resultados obtidos antes de aplicar as técnicas eletroquímicas e as técnicas de caracterização microestrutural dos materiais, cada eletrodo teve seu nome abreviado, como sendo: Malha de aço inoxidável 316 (M316), níquel eletrodepositado em substrato de aço inoxidável 316 (NiM316), níquel eletrodepositado sem substrato de aço inoxidável 316 (NiSS), liga de Níquel-Cobalto (Ni-Co) eletrodepositado em substrato de aço inoxidável 316 (NiCoM316).

Os eletrodos NiM316 e NiCoM316 foram submetidos a sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio em tempos de 10 min, 20 min e 30 min utilizando densidades de correntes catódicas iguais a  $40 \text{ mA/cm}^2$ ,  $60 \text{ mA/cm}^2$  e  $80 \text{ mA/cm}^2$  para cada tempo. Entre os cinco ciclos de cada carregamento de hidrogênio foram realizados ensaios de potencial de circuito aberto (OCP) para verificar possíveis alterações na superfície do material associadas ao processo de permeação de hidrogênio. Já os eletrodos M316 e NiSS foram submetidos apenas ao carregamento em densidade de corrente catódica de  $40 \text{ mA/cm}^2$  para cinco ciclos de 10 min. A utilização de um tempo de carregamento em uma densidade de corrente catódica teve como objetivo verificar alguma variação na superfície dos eletrodos associada ao hidrogênio nos estágios iniciais de permeação.

Todas as amostras foram submetidas à técnica de voltametria cíclica antes e depois dos ciclos de carregamento de hidrogênio para caracterização dos processos que ocorrem nestes sistemas.

Já para a caracterização das superfícies dos eletrodos foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração por raios-X (DRX).

Ao final, foram realizadas medidas eletroquímicas de permeação de hidrogênio na densidade de corrente catódica de  $40 \text{ mA/cm}^2$ , para estimar o transporte de hidrogênio atômico ( $\text{H}^0$ ) e o tempo de detecção no sistema. Essas medidas foram realizadas utilizando os eletrodos NiM316 e NiCoM316 eletrodepositados em uma chapa de aço inox AISI 316 como substrato.



## 7.1 Eletrodo de malha de aço inoxidável 316 (M316)

### 7.1.1 Comportamento eletroquímico do sistema antes e depois do ciclo de carregamento de hidrogênio.

O comportamento do eletrodo M316 foi observado antes e depois do ciclo de carregamento de hidrogênio em uma densidade de corrente catódica de  $40 \text{ mA/cm}^2$  em um tempo de 50 minutos ( $5 \times 10 \text{ min}$ ), sendo intercalado com medidas de potencial de circuito aberto. Este carregamento teve como objetivo verificar o processo de permeação gerado pelo hidrogênio produzido catodicamente na superfície do eletrodo. A permeação de hidrogênio na estrutura de um aço austenítico pode causar mudanças estruturais (aumento de deslocamentos, falhas de empilhamento e fratura retardada). [BRASS e CHÊNE 2006], [PAN *et al.*, 2003].

Segundo SAN MARCHI e colaboradores [2007], a composição em massa do aço inoxidável AISI 316 é mostrada na Tabela 3:

Tabela 3 - Composição química em massa do aço inoxidável AISI 316

Liga	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	N	C	Si	S	P
316	65,40	17,72	12,13	1,69	2,36	0,03	0,041	0,57	0,027	0,026

As alterações que os aços austeníticos sofrem quando carregados com hidrogênio são consideradas como efeitos superficiais. Isso porque o carregamento de hidrogênio é capaz de gerar uma camada fina muito rica em hidrogênio na superfície em comparação com o interior do material, criando um gradiente de concentração. Essa camada está sob forte tensão o que permite que os efeitos superficiais, tais como transformação da austenita em martensita, nela ocorram. [ROZENAK e BERGMAN 2006]. Essas modificações microestruturais ocorrem durante a hidrogenação do aço inoxidável e na qual a transformação da austenita, de estrutura cúbica de face centrada, em martensita  $\epsilon$ , hexagonal compacta, é o efeito mais pronunciado. [ASM METALS HANDBOOK V.11]

Após a sua entrada no aço, a acomodação do hidrogênio na rede cristalina cúbica de face centrada não é muito fácil, tendo em vista que ele

tende a ocupar os interstícios octaédricos. Estes espaços intersticiais possuem diâmetro igual a 0,515 Å. [HOELZEL *et al.*, 2004]. Também, segundo HERMS *et al.*, [1999] os aços inoxidáveis austeníticos são menos sensíveis à fragilização pelo hidrogênio devido à baixa difusividade do hidrogênio na estrutura cúbica de face centrada.

Tendo em vista estas alterações que podem ocorrer na superfície do M316, a análise voltamétrica foi utilizada antes e após o carregamento de hidrogênio, a fim de identificar alguma mudança no comportamento eletroquímico do material.

A Figura 35 (a) corresponde a um voltamograma típico de aços inoxidáveis AISI 316 antes do carregamento. Enquanto o voltamograma (b) foi realizado após o todo ciclo de carregamento de hidrogênio.

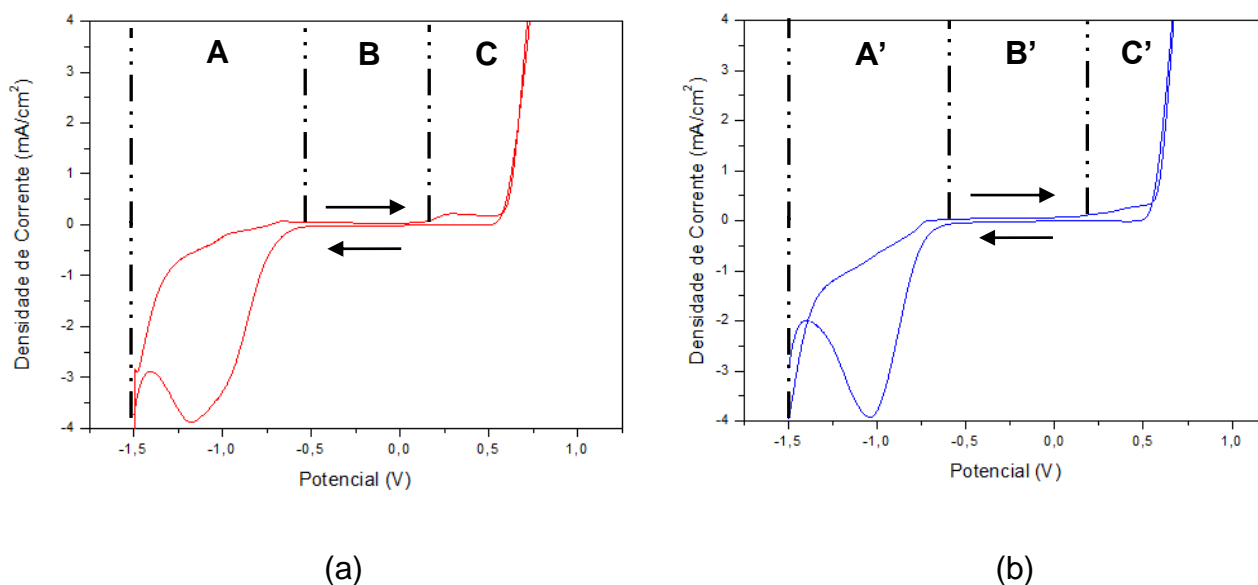
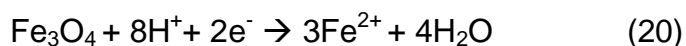


Figura 35 - Voltamograma cíclico do eletrodo M316 em solução de 0,1 mol/L de NaOH (pH 13), antes (I) e depois (II) do ciclo de carregamento de hidrogênio, entre potenciais -1,5 V a 1,0 V com velocidade de varredura igual a 10 mV/s.

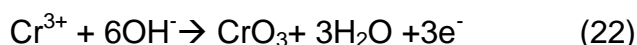
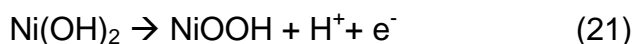
Para um melhor entendimento destes voltamogramas (a) e (b), os mesmos foram divididos entre faixa de potenciais, e em regiões (A), (B) e (C) e (A'), (B') e (C'). A região (A) na varredura anódica (esquerda → direita) que representa os potenciais de -1,5 V a -0,75 V, está associada com os processos de oxidação do ferro. Nesta região não foi possível verificar um pico anódico.

Já na varredura catódica (direita → esquerda) pode-se observar um pico em  $\approx -1,0$  V referente à redução do ferro de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para  $\text{Fe}^{2+}$  conforme a reação 20 abaixo [HIRONORI *et al.*, 2007]:



Na região (B) na varredura anódica, na faixa de potencial de -0,5 V a 0,25 V se encontra a zona de passivação. Onde não foram observados picos de redução na varredura catódica, como já esperado segundo a literatura. De acordo com [GOODLET *et al.*, 2004] não apenas o filme de óxido de níquel existente na camada passiva de aços inoxidáveis é responsável pela resistência à corrosão. As propriedades eletroquímicas desse filme passivo são fortemente influenciadas pela presença de óxidos de ferro. Segundo os mesmos autores, através da espessura do filme existem regiões de transição contendo uma mistura de ambos os óxidos. Já LONTHOGKUM e colaboradores [2004] sugeriram que o filme superficial dos aços inoxidáveis ferríticos e austenítico contendo 17-39% em massa de cromo e 5-28% em massa de níquel é composto por hidróxido de cromo na superfície externa e óxido de cromo na superfície interna. A camada de óxido de cromo pode ser subdividida em duas; uma camada de óxido de cromo e uma camada de óxido de ferro, com ferro e níquel no estado metálico e uma camada de óxido de cromo contendo cromo, ferro e níquel no estado metálico.

Analisando a região (C) na varredura anódica, entre potenciais de 0,25 V a 1,0 V foi possível observar um pico de corrente ( $I_p$ ) em  $\approx 0,2 \text{ A/cm}^2$  relacionado aos processos de oxidação do  $\text{Cr}^{3+}$  para  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  para  $\text{Ni}^{3+}$  conforme as reações 21 e 22 abaixo: [ABREU *et al.*, 2008]



O aumento de corrente na varredura anódica a partir do potencial 0,75 V está relacionado com reações de desprendimento de  $\text{O}_2$ . Já na varredura catódica da mesma região (C) foi possível observar que não há picos de redução relacionados a níquel e cromo. Em relação ao Mo presente neste

material nenhum pico foi detectado, como descrito na literatura. [ABREU *et al.*, 2004]. [FENG *et al.*, 2010].

Na Figura 35 (b) após todo ciclo de 50 minutos (5x10min) de carregamento de hidrogênio utilizando uma densidade de corrente catódica de  $40\text{mA}/\text{cm}^2$  foi possível observar que apenas a região (A) do voltamograma (b) apresentou uma pequena variação na varredura catódica em relação ao voltamograma (a). Esta pequena variação pode estar associada com a interação do hidrogênio com a camada passivante. Como era esperado, uma vez que a permeação do hidrogênio neste tipo de material é dificultada pela sua estrutura e por sua camada protetiva, como citado anteriormente.

### 7.1.2 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície do eletrodo M316 foi submetida uma análise morfológica antes e depois dos experimentos eletroquímicos de carregamento de hidrogênio a fim de se verificar a morfologia e a composição da superfície.

A Figura 36 apresenta as micrografias relacionadas ao antes (a) e depois (b) do ciclo de carregamento de hidrogênio. Observa-se que a superfície do eletrodo não apresenta morfologia definida e não apresentou alterações significativas na superfície após o carregamento como mostra a Figura 36 (b).

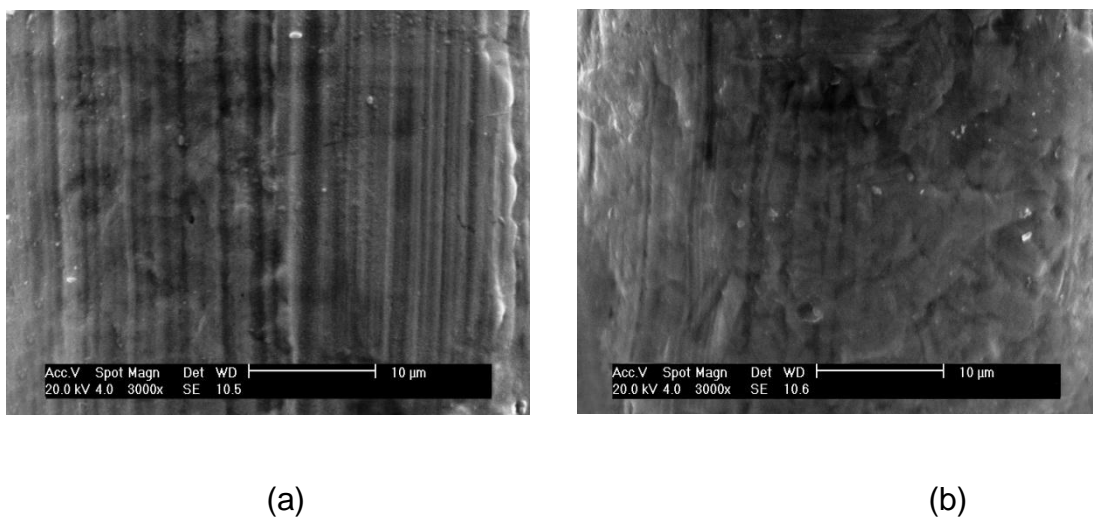


Figura 36 - Micrografia da superfície do eletrodo M316 – antes (a) e depois (b) do ciclo de carregamento de hidrogênio – aumento de 3000x

A análise de composição permitiu estimar que a superfície do eletrodo possuía um alto teor em massa de Fe em sua composição e também, elementos como: Cr Ni e Mo. Já após o carregamento de hidrogênio a composição superficial do eletrodo permaneceu inalterada, não apresentando uma variação significativa na composição dos elementos: Fe, Cr , Ni, e Mo.

### 7.1.3 Análise superficial por difratometria de raios-X (DRX)

Como os aços inoxidáveis austeníticos podem sofrer transformação martensítica induzida por carregamentos de hidrogênio, se faz necessário determinar as fases após estes carregamentos. A identificação dos picos encontrados foi feita através da comparação com resultados citados na literatura. [ROZENAK e BERGMAN 2006][TEUS *et al.*, 2008].

A Figura 37 representa a difração de um feixe de raios-X com ângulo ( $2\theta$ ) em relação à superfície da amostra do eletrodo M316 antes do ciclo de carregamento de hidrogênio.

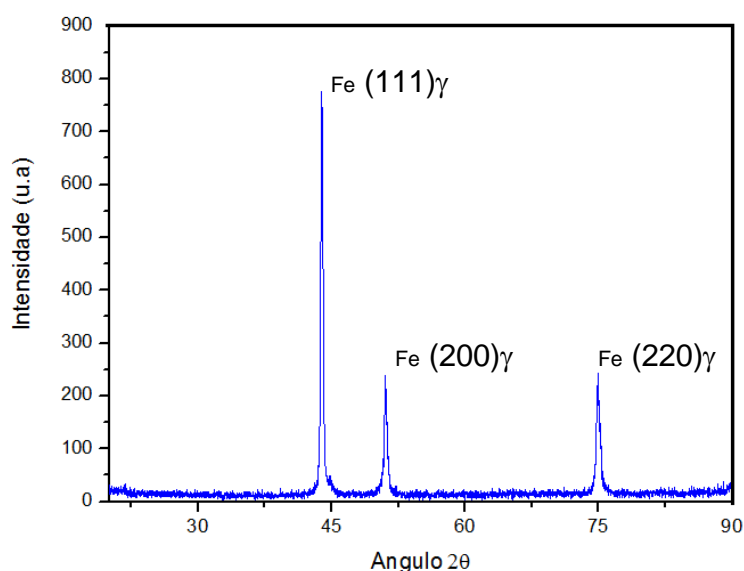


Figura 37 - Difratograma de raios-X do eletrodo M316 antes dos ciclos de carregamento de hidrogênio.

Esse difratograma apresenta picos relativos à estrutura do eletrodo M316. Como era esperado, o difratograma indicou uma estrutura completamente austenítica ( $\gamma$ ). O pico principal está associado ao  $\text{Fe}(111)_\gamma$  em  $2\theta$  igual a  $43,92^\circ$ . A orientação  $\text{Fe}(200)_\gamma$  tem ângulo  $2\theta$  em torno de  $51,04^\circ$  enquanto a orientação  $\text{Fe}(220)_\gamma$  tem ângulo em torno de  $74,94^\circ$ .

A microestrutura desempenha um papel muito importante na determinação dos efeitos que o hidrogênio pode causar no aço inoxidável austenítico. Isso porque, microestruturas diferentes representam diferentes possibilidades de solubilização, alteração da mobilidade e/ou aprisionamento do hidrogênio. Os defeitos cristalinos, como as discordâncias, interfaces e os contornos de grãos, atuam decisivamente na interação com o hidrogênio dissolvido na rede cristalina [ZHANG *et al.*, 2003]

Após todo ciclo de carregamento de hidrogênio durante 50 minutos ( $5 \times 10$  min), o material foi novamente submetido à técnica de análise superficial por difratometria. A Figura 38 representa um difratograma da superfície do eletrodo M316.

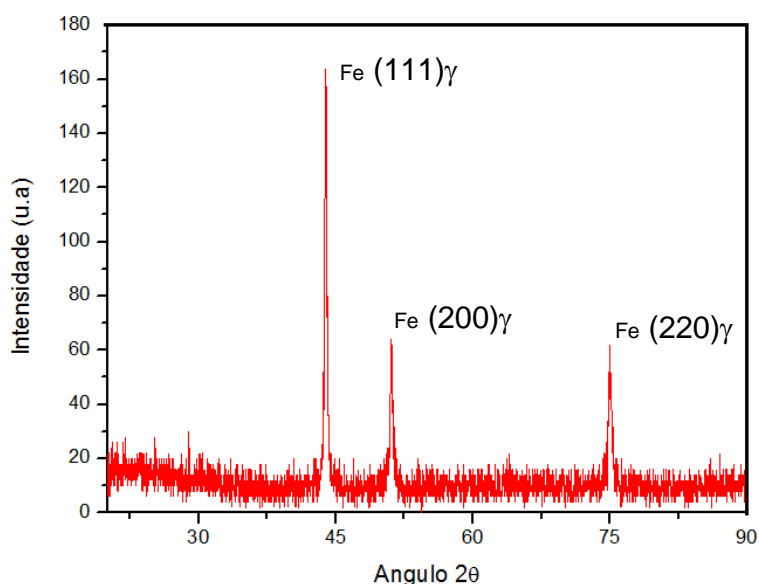


Figura 38 - Difratograma de raios-X do eletrodo M316 antes dos ciclos de carregamento de hidrogênio.

Analisando o difratograma da Figura 38 foi possível verificar que o processo de carregamento de hidrogênio não promoveu deslocamentos dos picos associados à fase austenítica do aço. Fato este que seria verificado com

os picos característicos da martensita  $\alpha'$  em: (111)  $\alpha'$  com  $2\theta$  igual a  $44,68^\circ$ , (200) $\alpha'$  com  $2\theta$  igual a  $65,03^\circ$  e orientação (220)  $\alpha'$  com ângulo igual a  $82,35^\circ$ . E a formação de fases martensíticas  $\epsilon$  indicadas pelos picos (101) $\epsilon$  em  $54,90^\circ$ , (200) $\epsilon$  em  $77,06^\circ$  e (211) $\epsilon$  em  $100,02^\circ$  [ROZENAK e BERGMAN 2006].

A comparação entre o difratograma da Figura 37 antes do carregamento de hidrogênio e o difratograma da Figura 38 após todo o ciclo de carregamento permite concluir que o hidrogênio não promoveu alterações estruturais no eletrodo M316. Sabe-se que durante um processo de carregamento de hidrogênio, a austenita sofre transformação de fase para martensita  $\epsilon$  devido à presença do hidrogênio, que além de tensionar mecanicamente a estrutura causa a diminuição da energia de falha de empilhamento do aço. [GLOWACKA *et al.*, 2003]. Essa diminuição de energia simplifica o processo de formação das falhas através de um mecanismo de deslizamento cruzado.

A fase austenítica do aço apresenta graus de estabilidade variados em relação à transformação martensítica  $\alpha'$  e  $\epsilon$ . Para promover a estabilização da austenita, são adicionados elementos como; níquel, manganês, cobre e nitrogênio possibilitando a estabilidade microestrutural austenítica a temperatura ambiente. Essa estabilidade da fase austenítica pode ter um efeito significativo sobre as propriedades do material, sendo afetada pela composição do aço e pela presença do hidrogênio. [ROZENAK e BERGMAN 2006]. No entanto para esta quantidade de hidrogênio carregada na superfície do material não foi observada alterações na microestrutura.

## **7.2 Eletrodo de Ni eletrodepositado em substrato de aço inoxidável AISI 316 (NiM316)**

### **7.2.1 Comportamento eletroquímico do sistema antes e depois dos sucessivos ciclos de carregamento com hidrogênio.**

Assim como para o M316, antes e depois dos ciclos de carregamento de hidrogênio, o eletrodo NiM316 foi submetido à análise de voltametria cíclica para caracterização eletroquímica do sistema. Na Figura 39 é apresentado o voltamograma cíclico do eletrodo NiM316 antes e depois de todos os sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio nas três densidades de

corrente catódicas (40, 60 e 80 mA/cm<sup>2</sup>) para os diferentes tempos ( 10, 20 e 30 min).

Para uma melhor compreensão, os perfis voltamétricos foram divididos em três regiões; (A) e (B) e (C). Analisando a região (A) do gráfico (I), considerando a parte anódica entre os potenciais de -1,5 V a -0,5 V, foi possível observar um pico definido (a) em  $\approx -1,0$  V, sendo atribuído a formação de hidróxidos  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> de acordo com a seguinte reação: [DOMÍNGUEZ *et al.*, 2009].

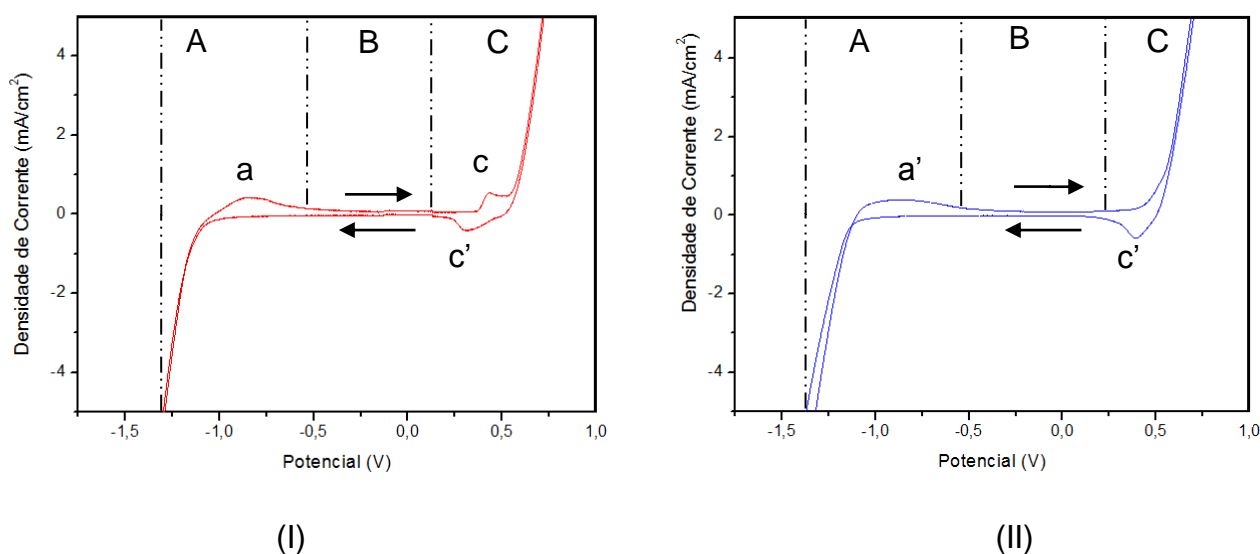
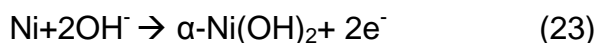


Figura 39 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo NiM316 em solução de 0,1 mol/L de NaOH e pH 13, antes (I) e depois (II) dos ciclos de carregamento de hidrogênio, entre potenciais -1,5 V a 1,0 V com velocidade de varredura igual 10mV/s.

Os hidróxidos de níquel apresentam distintas variedades estruturais, tanto no estado reduzido, como no oxidado. O hidróxido de níquel, basicamente, pode apresentar-se sob dois polimorfos, denominados  $\alpha$  e  $\beta$ , e a diferença estrutural entre os dois é o empacotamento ordenado ao longo do eixo cristalográfico c para a estrutura  $\beta$ , e desordenado na estrutura  $\alpha$ . Neste último, moléculas de água e os ânions ocupam os espaços entre as camadas.



As diferentes fases encontradas no hidróxido de níquel foram inicialmente propostas por Bode, DELMELT e WITTE [1966] conforme mostra a Figura 40. A estrutura  $\beta$  apresenta um espaçamento entre as camadas de 4.8 Å, enquanto na estrutura  $\alpha$  o espaçamento é de 8 Å [FANG-CHEN 2007]. A fase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> demonstra melhores propriedades eletroquímicas se comparada à fase  $\beta$ , devido à alta desordem e espaçamento entre as lamelas [PROVAZI *et. al.*, 2001][KIM, 1998].

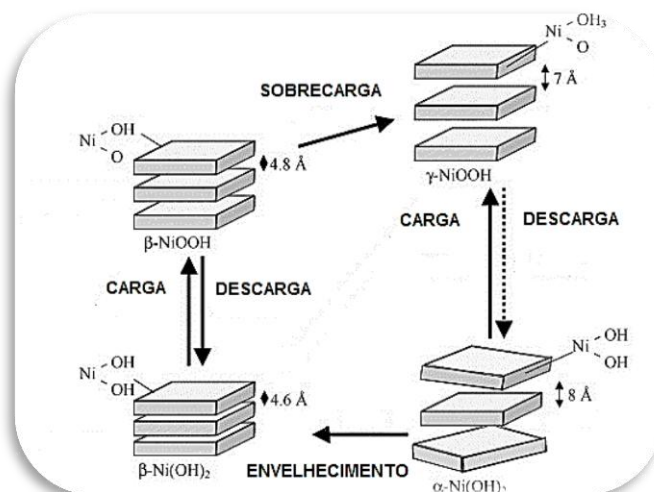
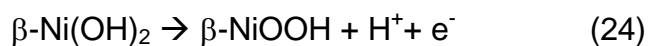


Figura 40 - Representação esquemática das diferentes fases encontradas no hidróxido de níquel. [DIJKSMAE e NOTTEN 2005].

Nesta mesma região entre os potenciais -1,5 V a -1,0 V, e analisando a parte catódica da curva há o desprendimento do gás hidrogênio (RDH), que pode ser acompanhado pela adsorção/absorção deste na sua forma atômica na superfície do eletrodo.

Analisando a região (B) na varredura anódica do voltamograma está associada à camada passivante formada pelo  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

Já a região (C) na parte anódica entre os potenciais 0,25 V e 0,75 V observa-se o pico (c) em 0,4 V que representa uma mudança do estado de oxidação. Nesta faixa de potenciais ocorre a oxidação do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>3+</sup> a partir da espécie  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> que vem do processo de eletrodeposição, formando o  $\beta$ -NiOOH conforme a reação 24: [KRSTAJIC *et al.*, 2008].



Concomitantemente com a reação de oxidação de  $\text{Ni}^{2+}$  para  $\text{Ni}^{3+}$ , observa-se entre os potenciais 0,75 V e 1,0 V a reação de desprendimento de oxigênio. Na varredura catódica na faixa de potenciais entre 0,25 V e 0,75 V foi possível verificar a redução do  $\text{Ni}^{3+}$  para  $\text{Ni}^{2+}$  no pico (c') em  $\approx 0,30$  V, que provém tanto do  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  quanto do  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ . [DOMINGUEZ *et al.*, 2009].

Os hidróxidos  $\alpha$  e  $\beta$  são depositados juntamente com níquel metálico  $\text{Ni}^0$  no processo de eletrodeposição. Esta camada de deposição é homogênea, mas irregular como mostra a Figura 41.



Figura 41 – Esquematização do processo de eletrodeposição na superfície do substrato.

Durante a voltametria cíclica na faixa de potenciais entre -1,0 V a -0,75 ocorre a formação do  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ , mas a oxidação de  $\text{Ni}^0$  para  $\text{Ni}^{2+}$  na superfície não é realizada de forma homogênea como mostra a Figura 42, devido a presença dos óxidos formados na eletrodeposição.

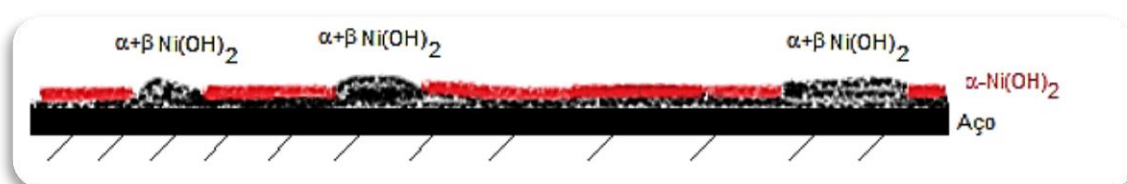


Figura 42 – Esquematização do processo de formação do  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  na superfície do NiM316.

Estes processos já estão bem estabelecidos na literatura e foram observadas por KALU e colaboradores [2001] que eletrodepositaram níquel em substrato de ouro usando banho de nitrato de níquel  $(\text{NiNO}_3)_2$  e nitrato de sódio  $(\text{NaNO}_3)$ . Utilizando a técnica de voltametria cíclica em solução de KOH como eletrólito e velocidade de varredura de 20 mV/s, observaram o pico anódico referente a mudança do estado de oxidação de  $\text{Ni}^{2+}$  para  $\text{Ni}^{3+}$  em 0,387 V, enquanto que o pico catódico foi encontrado em 0,238 V.

Já Song e seu grupo de pesquisa [2003], realizaram a eletrodeposição de níquel em substrato de platina utilizando um banho de Watts. O revestimento foi caracterizado através de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 10mV/s em eletrólito de NaOH. Os voltamogramas obtidos apresentaram picos na região C (0,4 V) que correspondem a região de oxidação da fase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

Após os sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio a estabilidade do sistema eletrodo NiM316 pôde ser avaliada conforme mostra o voltamograma (II) da Figura 39 (Pág 88). Ao se analisar a parte anódica da região (A) no voltamograma pôde-se observar que esta região permaneceu inalterada. A partir da Figura 43, que apresenta somente a região A dos voltamogramas (I) e (II) foi possível verificar que a corrente de pico ( $I_p$ ) e a densidade de carga anódica, referente à formação do  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> entre os potenciais de -1,1 V a -0,5 V, não apresentou variação significativa. Onde os valores encontrados foram  $I_p$  de 0,4 mA/cm<sup>2</sup> e Q de 151,2  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> antes do ciclo de carregamento e uma  $I_p$  de 0,38 mA/cm<sup>2</sup> com Q igual a 120,5  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> após todo processo de carregamento de hidrogênio.

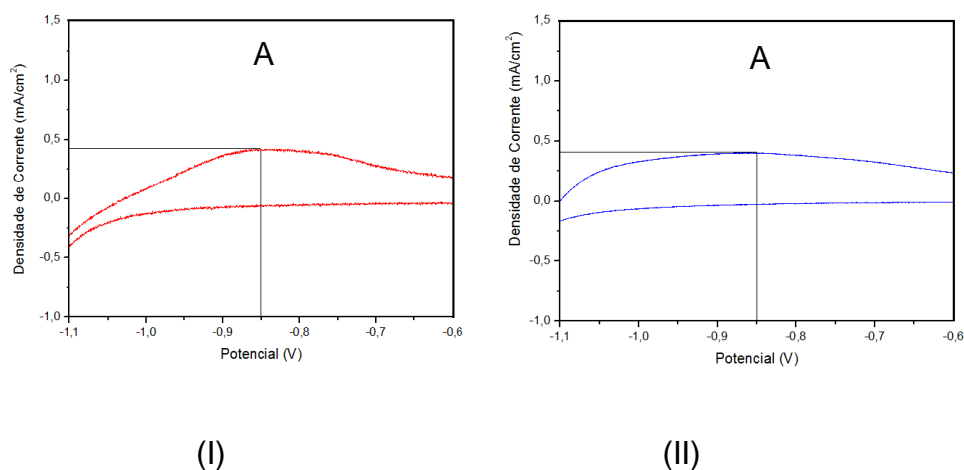


Figura 43 - Voltamograma cíclico do eletrodo NiM316 na região A em solução de 0,1 mol/L de NaOH e pH 13, antes (I) e depois (II) dos ciclos de carregamento de hidrogênio, entre potenciais -1,5 V a 1,0 V com velocidade de varredura igual 10mV/s.

Na região (C) entre os potenciais 0,25 V e 0,75 V da Figura 39 (II) após os ciclos carregamento de hidrogênio não foi possível observar na parte anódica, o pico relacionado à oxidação de  $\text{Ni}^{2+}$  para  $\text{Ni}^{3+}$  com densidade de carga de  $102,72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Este fato pode ser mais bem evidenciado pela Figura 44 (II) que mostra a ausência do pico anódico em 0,45 V apresentando uma pequena densidade de carga anódica de  $15,64 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Enquanto que a carga catódica se manteve com aproximadamente  $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

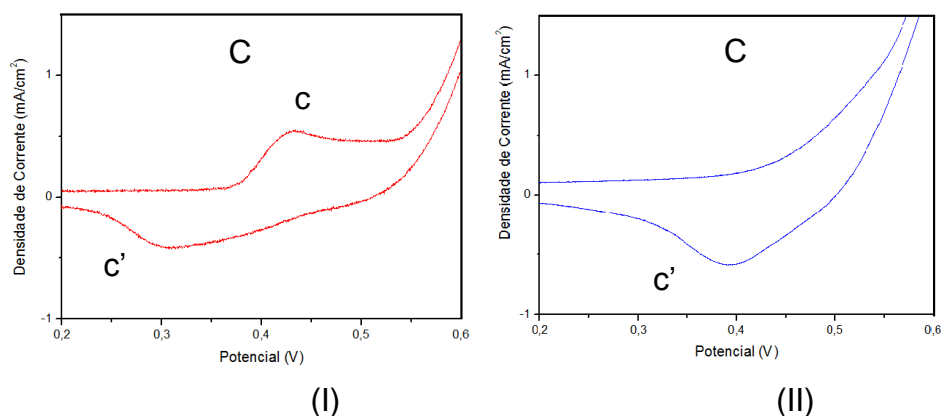


Figura 44 - Voltamograma cíclico do eletrodo NiM316 na região C em solução de 0,1 mol/L de NaOH e pH 13, antes (I) e depois (II) dos ciclos de carregamento de hidrogênio, entre potenciais -1,5 V a 1,0 V com velocidade de varredura igual 10mV/s.

Isto ocorre porque após os sucessivos ciclos de carregamento com hidrogênio, todo  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  e  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  gerado durante o processo de eletrodeposição são reduzidos a  $\text{Ni}^0$  conforme mostra a Figura 45.



Figura 45 – Representação da superfície após sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio

Quando se faz a análise voltamétrica após o carregamento (Figura 39 (II)) há a formação apenas do  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  na faixa entre os potenciais -1,0 V a -0,75 V, formando um filme na superfície conforme mostra Figura 46.

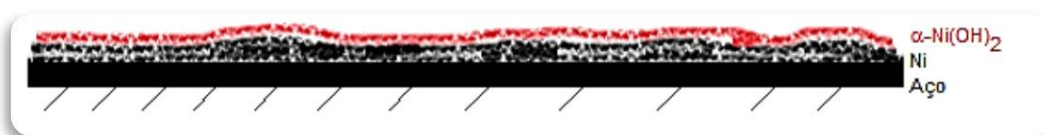


Figura 46 – Representação da superfície durante aplicação da técnica de voltametria cíclica.

O pico em 0,34 V na varredura catódica da Figura 39 (II) está associado à redução do  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ . [ DOMÍNGUEZ *et al.*, 2009].

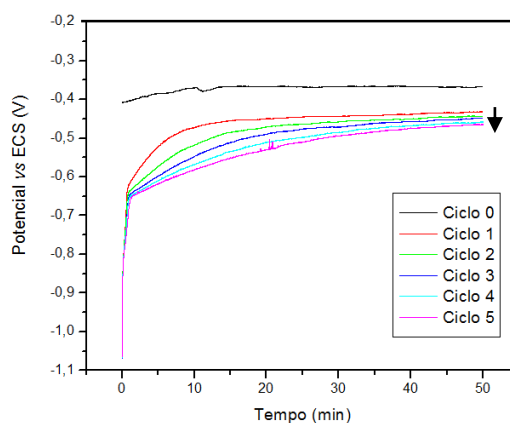
Para promover a redução total do hidróxido de níquel na superfície do eletrodo, antes deste ser carregado catodicamente, se faz necessário a ativação da superfície. Este processo consiste na aplicação de uma densidade de corrente catódica durante um intervalo de tempo de aproximadamente 900 minutos. Após a ativação do eletrodo, estima-se que o mesmo não possua variações superficiais relacionadas aos óxidos/hidróxidos após os sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio.

### 7.2.2 Variação no potencial de circuito aberto com carregamento de hidrogênio

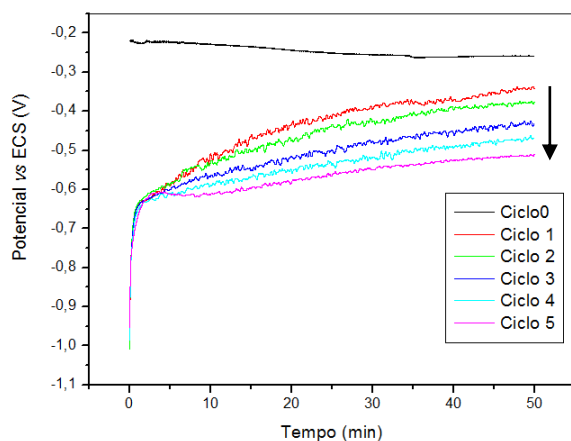
As medidas de potencial de circuito aberto (OCP) foram realizadas com o intuito de além de se determinar o tempo de estabilização do eletrodo NiM316 em solução de NaOH 0,1 mol/L e analisar os efeitos do hidrogênio sobre a superfície do material através de alterações nos valores do potencial após cada carregamento com hidrogênio no mesmo eletrodo. Antes de cada carregamento de hidrogênio foi realizado um ensaio de potencial de circuito aberto sendo denominado como Ciclo 0 para determinar o valor de OCP em condições iniciais do eletrodo.

Na primeira fase, Figura 47 (a) dos experimentos foi realizado um ensaio em potencial de circuito aberto com duração de 50 minutos (Ciclo 0), como já citado, e sendo logo em seguida realizado o ciclo de carregamento de hidrogênio com densidade de corrente catódica de 40 mA/cm<sup>2</sup>, 60 mA/cm<sup>2</sup> Figura 47 (b) e 80 mA/cm<sup>2</sup> Figura 47 (c) durante 10 min., intercalando com medidas de potencial de circuito aberto.

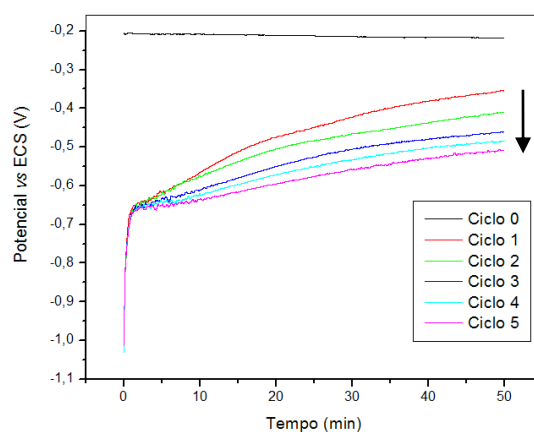
Analisando a Figura 47 (a) observa-se a variação do potencial de circuito aberto em relação ao tempo. Neste perfil é possível verificar uma tendência de estabilização para potenciais mais catódicos, ou seja, entre o ciclo 1 e o ciclo 5, indicando que houve uma alteração nas condições superficiais do eletrodo NiM316 após o carregamento de hidrogênio. Esta alteração para valores mais catódicos pode estar associada ao processo de adsorção e absorção de hidrogênio na superfície, podendo indicar estágios iniciais da incorporação desta espécie.



(a)



(b)

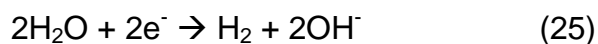


(c)

Figura 47 - Potencial de circuito aberto do eletrodo NiM316 em solução de NaOH 0,1 mol/L, com pH=13 a 22 °C, após cronopotenciometria de 10 minutos, sob densidades de correntes catódicas de (a) 40 mA/cm<sup>2</sup>, (b) 60 mA/cm<sup>2</sup> e (c) 80 mA/cm<sup>2</sup>.

Comparando-se a Figura 47 (a), (b) e (c) que apresentam os valores de potencial de circuito aberto para cinco ciclos de carregamento de hidrogênio nas densidades de corrente catódica de (a) 40 mA/cm<sup>2</sup>, (b) 60 mA/cm<sup>2</sup> e (c) 80 mA/cm<sup>2</sup> após cronopotenciometria de 10 minutos, foi possível observar que independente da densidade de corrente catódica aplicada utilizando o mesmo eletrodo, o potencial nessas condições tende para valores mais catódicos, ampliando a diferença entre o Ciclo 1 e do Ciclo 5 para maiores densidades de corrente, sendo que essa variação na densidade de corrente de 60 mA/cm<sup>2</sup> foi de  $\Delta=0,153$  V enquanto para a densidade de corrente de 80 mA/cm<sup>2</sup> foi  $\Delta=0,220$  V, indicando que quanto maior a densidade de corrente aplicada, maior é a interação do hidrogênio com a superfície do material. A tendência para valores mais catódicos dos potenciais de circuito aberto nas diferentes densidades de correntes catódicas pode estar associada a uma incorporação do hidrogênio nos interstícios octaédricos do material e aos processos de adsorção/absorção do hidrogênio no material. [TAVARES *et al.*, 2002]

Isto porque a principal reação catódica em meio alcalino para formação do hidrogênio é a redução direta da água promovendo a reação de desprendimento de hidrogênio. [ROBIN 2004], como mostra a reação 25 abaixo:



Relembrando os processos de absorção e adsorção de hidrogênio já relatado na introdução deste trabalho, a Figura 48 apresenta as formas como o hidrogênio pode estar interagindo com a superfície do material durante o carregamento. Considerando para este caso que cada íon H<sup>+</sup> na Figura 48, em meio alcalino, representa uma molécula de água.

A fragilização pelo hidrogênio ocorre devido à absorção direta ou indireta deste, como mostra a Figura 48, nos defeitos da estrutura cristalina do metal, provocando o armazenamento de hidrogênio. Mas também pode ocorrer uma reação química de formação de hidreto devido à elevada absorção de hidrogênio nos metais e ligas metálicas como, por exemplo: paládio, níquel, titânio entre outros. [PRAKASH e DAYAL *et al.*, 2007].

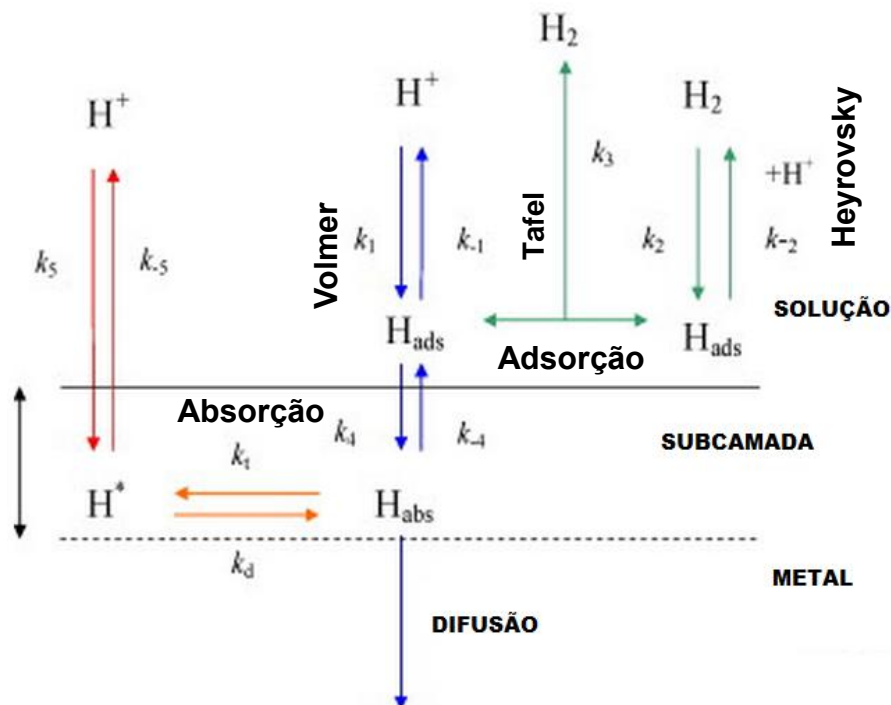


Figura 48 – Representação da superfície durante o carregamento catódico de hidrogênio.

Estes processos causam alterações nos valores de potencial de circuito aberto, como observado nos resultados obtidos e apresentados na Figura 47. Isto porque o hidrogênio interage com espécies de níquel nas formas atômicas, moleculares e iônicas.

Ainda comparando a Figura 47 (a), (b) e (c) foi possível verificar uma tendência para valores menos catódicos em relação ao potencial de circuito aberto inicial (Ciclo 0), utilizando o mesmo eletrodo, o que pode indicar uma redução do óxido/hidróxido na superfície deste eletrodo. Os valores de potencial de circuito aberto estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores obtidos para potencial de circuito aberto nas condições iniciais (Ciclo 0) no tempo de 10 minutos.

Densidade de corrente catódica	Ciclo 0
40mA/cm <sup>2</sup>	-0,368 V
60mA/cm <sup>2</sup>	-0,217 V
80mA/cm <sup>2</sup>	-0,259 V



Analisando ainda a Tabela 4 pode-se observar uma variação para valores menos catódicos entre o primeiro experimento (40mA/cm<sup>2</sup>), antes do carregamento de hidrogênio, e o último experimento (80mA/cm<sup>2</sup>), após todos os ciclos de carregamento. A variação do potencial no ciclo 0 para os diferentes experimentos pode estar associada com a redução do Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup> na superfície do eletrodo durante o carregamento catódico. Este processo de redução foi confirmado analisando o perfil voltamétrico apresentado na Figura 39 (II) após todos os ciclos de carregamento de hidrogênio que não apresentou o pico de oxidação da fase β-Ni(OH)<sub>2</sub>.

Durante a eletrodeposição o níquel pode se depositar no substrato na forma de níquel metálico (Ni<sup>0</sup>), mas também em óxidos/hidróxidos de níquel sob a forma de β-Ni(OH)<sub>2</sub>, α-Ni(OH)<sub>2</sub>. A deposição destes óxidos/hidróxidos está relacionada com a utilização de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Em presença deste ácido há a codeposição de Ni e H<sub>2</sub>, onde a maior parte do H<sub>2</sub> evolui na forma de gás e uma pequena porção é incluída no depósito. Contudo, na ausência de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> a eletrodeposição é acompanhada pela precipitação de Ni(OH)<sub>2</sub>. [SONG *et. al.*, 2003].

A Figura 49 apresenta a variação de potencial após cada ciclo de carregamento de hidrogênio em cada condição experimental. Como visto anteriormente nos gráficos da Figura 47, independente da densidade de corrente catódica e do tempo de carregamento de hidrogênio houve uma variação no potencial para valores mais catódicos entre o ciclo inicial e o ciclo final. Desta forma é possível relacionar a variação do potencial no eletrodo NiM316, desde a sua imersão no eletrólito até um tempo muito grande de aplicação das densidades de corrente, com os diversos fenômenos que estão ocorrendo na superfície do eletrodo, como absorção e adsorção do hidrogênio.

Para a interface metal-solução têm-se a equação de Nernst.

$$E = E_o + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log_{10} \frac{H^{+oxid}}{H^{0red}} \quad \text{Eq. 02}$$

A variação do potencial em circuito aberto é determinada pelo ajuste dos íons do eletrólito na dupla camada elétrica. Por exemplo, a formação de um filme protetivo na superfície do metal promoveria o aumento do potencial para

valores mais anódicos. Já a aplicação de uma densidade de corrente catódica na superfície do eletrodo promove a queda de potenciais para valores mais catódicos. Esta variação para valores mais catódicos está associada com a quantidade de hidrogênio reduzido, que é inversamente proporcional ao potencial de estabilização medido.

$$H^{o\text{red}} \uparrow \quad E \downarrow$$

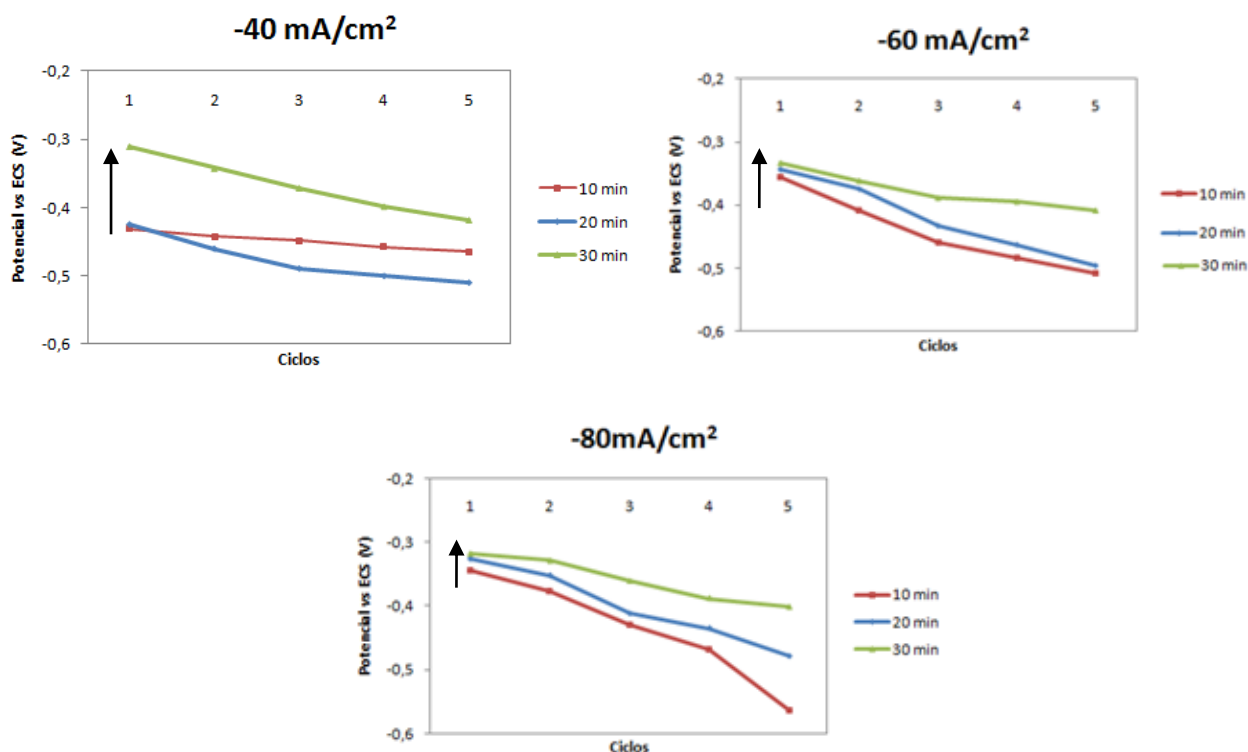


Figura 49 – Variação do potencial de circuito aberto do eletrodo NiM316 em solução de NaOH 0,1 mol/L, com pH=13 a 22 °C.

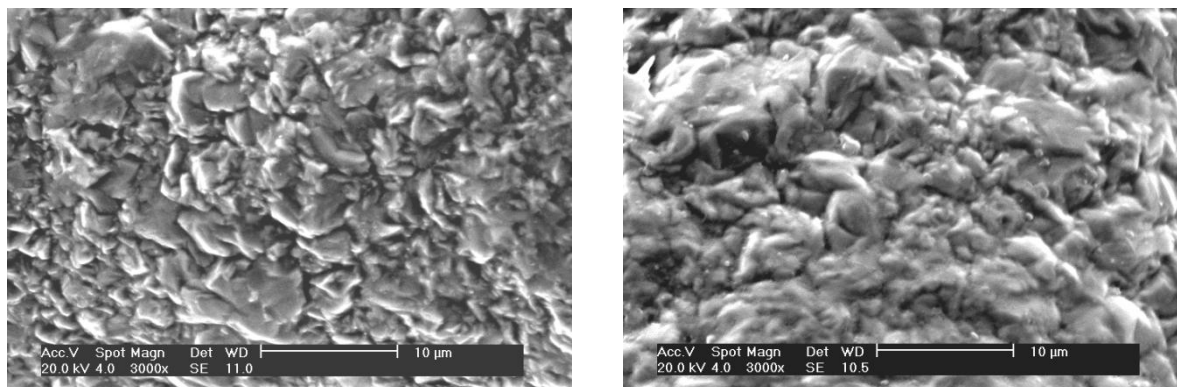
A menor variação de potenciais entre o ciclo 1 e o ciclo 5 nos três diferentes tempos de carregamento ocorreu na densidade de corrente catódica de 40 mA/cm² no tempo de carregamento de 10 minutos. Essa variação está associada com a menor quantidade de hidrogênio gerada na superfície do eletrodo. Nesta densidade é possível observar também a maior variação entre os ciclos 1 nos três tempos de carregamento, que pode estar associado com a adsorção do hidrogênio na superfície do eletrodo. Já para a densidade de corrente catódica de 60 mA/cm² utilizando o mesmo eletrodo, foi possível

verificar que houve uma diminuição na variação entre o ciclo 1 e o ciclo 5 no valor de  $\Delta = |0,075 \text{ V}|$  durante o carregamento de hidrogênio de 30 minutos, indicando que o hidrogênio pode estar ficando retido nos sítios irreversíveis, promovendo a saturação, devido a utilização do mesmo eletrodo no processo de desprendimento de hidrogênio. Esse início do processo de saturação é mais evidenciado na densidade de corrente catódica de  $80 \text{ mA/cm}^2$ , onde houve uma maior variação entre os ciclo 1 ciclo 5 nos tempos de carregamento de 10 minutos ( $\Delta = |0,220 \text{ V}|$ ) e 20 minutos ( $\Delta = |0,153 \text{ V}|$ ), com uma pequena variação no tempo de 30 minutos ( $\Delta = |0,084 \text{ V}|$ ).

Outro parâmetro importante quando se estuda sistemas que funcionam como sensores é a reversibilidade. Ao se analisar apenas o ciclo 1 como mostram as setas na Figura 49, em cada densidade de corrente catódica nos três diferentes tempos de carregamento, foi possível verificar que o potencial tende para valores menos catódicos, indicando uma reversibilidade no processo de interação com o hidrogênio. Essas armadilhas são conhecidas como defeitos cristalinos, tais como: contornos de grão e discordâncias. O hidrogênio carregado catodicamente pode estar ficando retido nas armadilhas reversíveis da microestrutura durante a utilização do mesmo eletrodo.

### **7.2.3 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A eletrodeposição utilizando banho de Watts teve com o objetivo de recobrir totalmente o aço inoxidável AISI 316 a fim de analisar as características químicas e eletroquímicas do níquel para o estudo da permeação de hidrogênio. Após esta eletrodeposição a morfologia da superfície do eletrodo NiM316 foi analisada conforme mostra a Figura 50. O processo de eletrodeposição na superfície do eletrodo ocorreu de forma uniforme e homogênea com depósitos apresentando forma de aglomerados. A análise de elementos realizados por EDS na Figura 50 (a) permitiu indicar uma camada superficial rica em Ni.



(a)

(b)

Figura 50 - Micrografia do eletrodo NiM316 – antes (a) e depois (b) do carregamento de hidrogênio - aumento de 3000x.

Após submeter à superfície do mesmo eletrodo NiM316 a sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio em diferentes densidades de corrente catódica, a superfície foi novamente analisada. Na figura 50 (b), foi possível verificar que os depósitos permaneceram inalterados mantendo a forma de aglomerados, sendo dispostos de uma forma homogênea. Além disso, a superfície do eletrodo apresentou regiões mais escuras que podem ser decorrentes do processo de carregamento de hidrogênio e também associadas a íons dispersos, como o sódio no eletrólito utilizado no processo de carregamento catódico.

#### 7.2.4 Análise superficial por difratometria de raios-X (DRX)

O níquel pode absorver hidrogênio tendo como resultado hidretos metálicos [MONEV2001]. Dois tipos de hidretos são formados:  $\alpha$ -NiH e  $\beta$ -NiH. Sabe-se ainda que estes hidretos podem ser formados durante o carregamento catódico ou quando o níquel está saturado com hidrogênio a partir de uma alta pressão de gás. [REMIGIJUS JUSK *et al.*, 2000].

Com o objetivo de caracterizar na microestrutura cristalina do eletrodo alguma ligação Ni-H, o eletrodo NiM316 foi analisado antes e depois de todos os sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio por difratometria de raios-X, conforme mostra a Figura 51.

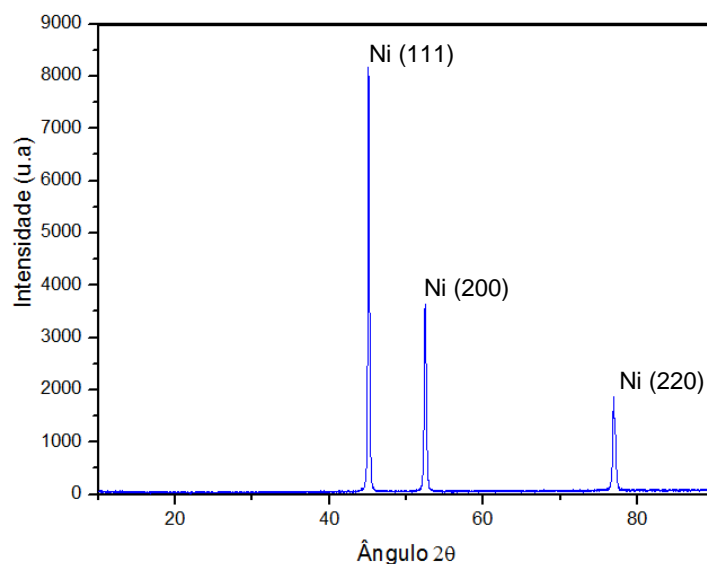


Figura 51 - Difratoograma de raios-X do eletrodo NiM316 antes do ciclo de carregamento de hidrogênio.

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina.

Ao se analisar o difratograma foi possível observar claramente a presença de picos referentes a níquel metálico na fase cúbica de face centrada (CFC). O pico em  $2\theta$  igual a  $45,08^\circ$  é referente ao plano (111) do níquel, já o pico em  $2\theta$  igual a  $52,40^\circ$  está relacionado ao plano (200) e o plano (200) está indicado em  $2\theta$  igual a  $76,86^\circ$ . Estes picos estão coincidentes com a literatura. [REMIGIJUS *et al.*, 1998] e [RICHARDSON *et al.*, 2003].

A alta intensidade destes picos associadas à pequena largura em meia altura indicam claramente que as partículas são na ordem de nanômetros (nm). Segundo CHAO-QUN e colaboradores [2007], a utilização do banho de Watts para eletrodeposição gera depósitos de níquel com planos de orientação (111) de crescimento acentuado, e depósitos com planos de orientação (200) e (220), como observado na Figura 51.

Estes picos também foram evidenciados por [CHI-CHANG-HU *et al.*, 1996], que eletrodepositaram níquel em substrato de titânio, utilizando um banho de Watts contendo  $250 \text{ g/dm}^3$  de  $\text{NiSO}_4$ ,  $40 \text{ g/dm}^3$  de  $\text{NiCl}_2$  e  $35 \text{ g/dm}^3$  de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . A densidade de corrente utilizada foi de  $-50 \text{ mA/cm}^2$  em uma

temperatura de 55 °C, onde o pico de maior intensidade encontrado foi o de orientação (111) seguido de picos com orientação (200) e (220).

Outra característica importante na análise por difratometria de raios-X é o cálculo do diâmetro médio das partículas. Segundo a lei de Scherrer [ABDEL-AAL *et al.*, 2007] esse cálculo é representado da seguinte forma:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq.03}$$

Sendo:

$d$  = diâmetro da partícula

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios-X

$\beta$  = largura a meia altura (em rad)

$k$  = constante (0,9 para partículas esféricas)

$\theta$  = ângulo de Bragg do pico com 100% de intensidade

Esta lei relaciona à largura a meia altura do pico de raios-X com o diâmetro médio das partículas. Por esta equação, quanto mais alargados estão os picos do difratograma, menores são os tamanhos médios das partículas.

Em cada plano cristalográfico definido pelo índice de Muller foi determinado o diâmetro médio da partícula. Os valores aproximados das partículas do eletrodo NiM316 estão dispostos na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5 - Determinação aproximada do diâmetro médio das partículas segundo a lei de Scherrer para o eletrodo NiM316.

<b>2 <math>\theta</math></b>	<b>d(nm)</b>	<b>h k l</b>
<b>45,08</b>	21,47	111
<b>52,40</b>	15,02	200
<b>76,86</b>	16,70	220

Os valores da Tabela 5 acima estão de acordo com: MISHRA e BALASUBRAMANIAM [2004] que obtiveram nanocristais de níquel através da técnica de eletrodeposição galvanostática utilizando um banho de Watts. Os

valores do diâmetro médio calculados a partir do difratograma de raios-X, segundo a lei de Scherrer foram entre 8 nm e 28 nm.

Ao se analisar o difratograma da Figura 52 que representa a análise da superfície NiM316 após os sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio, foi possível verificar um acréscimo da intensidade dos picos referentes ao plano cristalográfico Ni (111), Ni (200) e Ni (220). Esse aumento na intensidade pode estar associado à redução do  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> na superfície do eletrodo NiM316, aumentando a cristalinidade do níquel metálico.

Com base no mesmo difratograma da Figura 52, não foi possível observar picos relacionados à formação de hidretos. Vários autores relataram a formação destes hidretos nos seguintes ângulos de difração: NiH<sub>x</sub> (111) em  $2\theta \approx 41,5^\circ$ , NiH<sub>x</sub> (200) em  $2\theta \approx 48,5^\circ$ , NiH<sub>x</sub>(220) em  $2\theta \approx 72,5^\circ$  e NiH<sub>x</sub> (311) em  $2\theta \approx 87,5^\circ$  [TAVARES *et.al*, 2002], [REMIGIJUS JUSKENAS *et al.*, 2002]. O fato de não se observar os picos relacionados à fase de hidretos pode estar associada à instabilidade do  $\beta$ -NiH<sub>0,7</sub> na temperatura ambiente e pressão atmosférica.[TAVARES *et al.*, 2002]. E também pelo fato da fase  $\alpha$  dissolver apenas 0,03% de hidrogênio [TAVARES *et al.*, 2002].

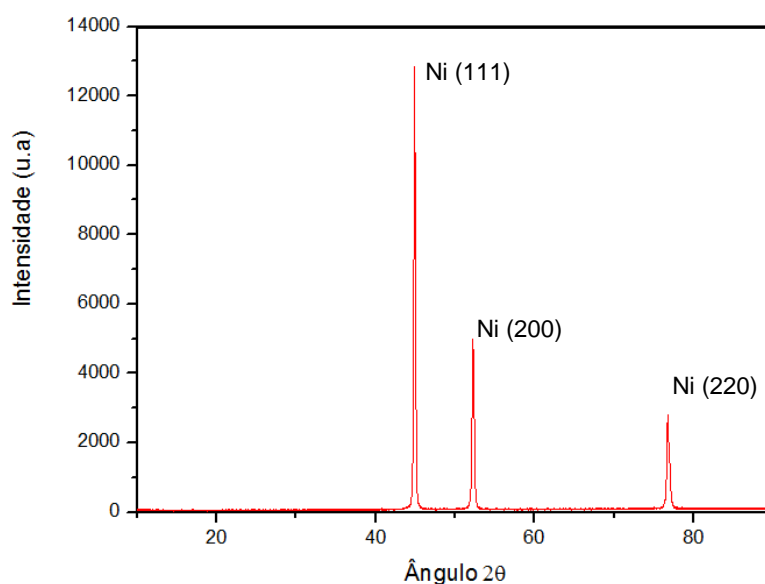


Figura 52 - Difratograma de raios-X do eletrodo NiM316 depois do ciclo de carregamento de hidrogênio

Por meio da equação de Scherrer [ABDEL-AAL *et al.*, 2007] e com base no difratograma da Figura 52, foram estimados novamente os valores de diâmetro médio das partículas, conforme a Tabela 6 abaixo.

Tabela 6 - Determinação aproximada do diâmetro médio das partículas segundo a lei de Scherrer para o eletrodo NiM316.

<b>2 <math>\theta</math></b>	<b>d(nm)</b>	<b>h k l</b>
<b>44,86</b>	50,1	111
<b>52,20</b>	30,05	200
<b>76,72</b>	24,63	220

A Tabela 6 mostra uma pequena variação não significativa nos ângulos em relação a cada plano cristalográfico. Ao se comparar a Tabela 5 e a Tabela 6 em relação ao diâmetro médio calculado como mostra a Tabela 7 foi possível verificar um aumento do diâmetro depois dos sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio.

Tabela 7 – Comparação entre o diâmetro médio calculado antes e depois dos carregamentos com hidrogênio.

<b>Antes</b>	<b>Depois</b>	
<b>d(nm)</b>	<b>d(nm)</b>	<b>h k l</b>
21,47	50,1	111
15,02	30,05	200
16,70	24,63	220

O aumento do diâmetro médio da partícula pode estar associado a uma incorporação do hidrogênio nos interstícios octaédricos na estrutura cúbica de face centrada de uma célula unitária de níquel [TAVARES *et al.*, 2002]. Essa incorporação ocorre porque o volume ocupado por um átomo de hidrogênio é 2,8 Å [TSUKUDA *et al.*, 1999].



### 7.3 Eletrodo de níquel eletrodepositado sem substrato de aço inoxidável 316 (NiSS)

#### 7.3.1 Comportamento eletroquímico do sistema antes e depois do ciclo de carregamento com hidrogênio.

A Figura 53 mostra o voltamograma cíclico para o eletrodo NiSS antes (I) e depois (II) do ciclo de carregamento de hidrogênio em densidade de corrente catódica de  $40 \text{ mA/cm}^2$  durante cinco carregamentos de 10 minutos

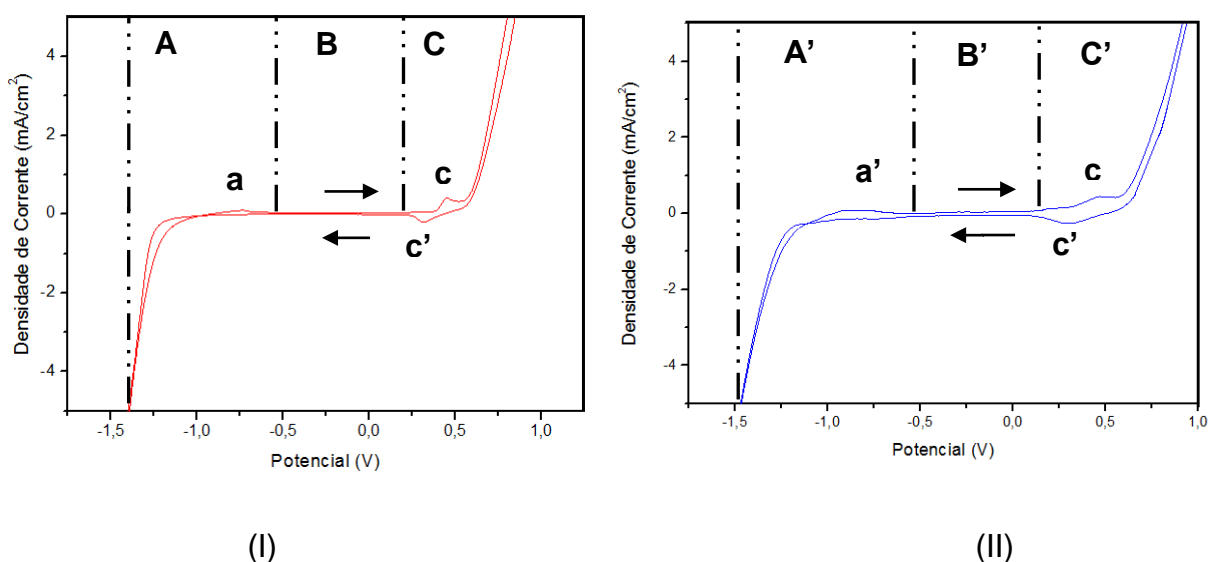
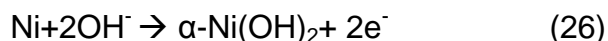


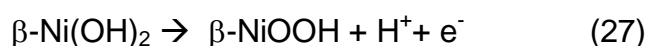
Figura 53 - Voltamograma cíclico do eletrodo NiSS em solução de 0,1 mol/L de NaOH e pH 13, antes (I) e depois (II) dos ciclos de carregamento de hidrogênio, entre potenciais -1,5 V a 1,0 V com velocidade de varredura igual a 10mV/s.

Os voltamogramas do eletrodo NiSS foram divididos em três regiões; (A) e (B) e (C). Na região (A) do gráfico (I), na varredura anódica entre os potenciais de -1,5 V a -0,5 V, foi possível observar novamente o pico definido (a) em  $\approx -1,0 \text{ V}$ , sendo atribuído a formação de hidróxidos  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  de acordo com a seguinte reação 26, já apresentada no item 7.2.1: [DOMÍNGUEZ *et al.*, 2009].



Na varredura catódica entre os potenciais -1,5 V a -1,0 V, ocorre a desprendimento do gás hidrogênio (RDH), acompanhado pela adsorção deste na sua forma atômica na superfície do eletrodo. A região (B) na varredura anódica do voltamograma está associada à camada de passivação formada pelo do  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ .

O pico (c) na região (C) na parte anódica entre os potenciais 0,25 V e 0,75 V representa uma mudança do estado de oxidação, como observado para o eletrodo NiM316. Nesta região o  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  é oxidado para  $\beta\text{-NiOOH}$  conforme a reação 27 : [KRSTAJIC *et al.*, 2008].



Ainda na parte anódica da região entre os potenciais 0,75 V e 1,0 V, observam-se as reações de desprendimento de  $\text{O}_2$ . Na varredura catódica na faixa de potenciais entre 0,25 V e 0,75 V foi possível verificar a redução do  $\text{Ni}^{3+}$  para  $\text{Ni}^{2+}$  no pico (c') em  $\approx 0,30$  V.

Após o ciclo de carregamento de hidrogênio em uma densidade de corrente catódica de  $40 \text{ mA/cm}^2$  o eletrodo NiSS foi avaliado conforme mostra o voltamograma (II) da Figura 53. A região (A) no voltamograma (II) permaneceu inalterada. A corrente de pico ( $I_p$ ) referente à formação do  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  em aproximadamente 1,0 V não apresentou variação significativa, apresentando uma  $I_p$  de  $0,1 \text{ mA/cm}^2$  e  $0,15 \text{ mA/cm}^2$  respectivamente. Enquanto a densidade de carga anódica entre os potenciais de -1,1 V a -0,5 V foi de aproximadamente  $31 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ .

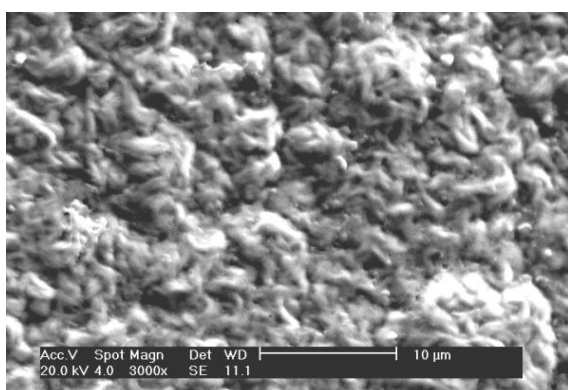
Já na varredura anódica da região (C) foi possível observar que o pico (c) da Figura 53 (II) associado à oxidação do  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  não sofreu alterações após o ciclo de carregamento de hidrogênio apresentando uma densidade de carga anódica entre os potenciais de -1,1 V a -0,5 V de  $73 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$  e densidade de carga catódica de aproximadamente  $30 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ . O que indica que o carregamento realizado nesta densidade de corrente, durante um ciclo de 10 minutos não foi suficiente para promover toda a redução do  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  da superfície do eletrodo provindo do processo de eletrodeposição.

### 7.3.2 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

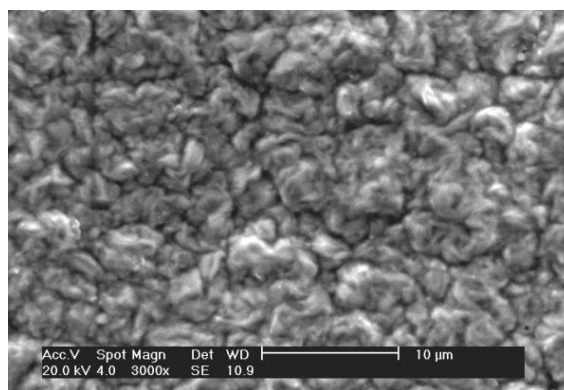
Como o eletrodo NiSS foi eletrodepositado sobre alumínio (que é um dos metais que permite que ocorra o desprendimento do filme de níquel, diferente do aço AISI 316 que adere muito bem ao filme de níquel eletrodepositado) a morfologia da superfície do eletrodo NiSS foi analisada conforme mostra a Figura 54 (a). Foi possível verificar uma superfície homogênea, mas irregular com depósitos de níquel apresentando forma de aglomerados ao longo da superfície. Esta morfologia também foi observada para os filmes do eletrodo NiM316.

Após todo o ciclo de carregamento de hidrogênio numa densidade de corrente catódica de  $40 \text{ mA/cm}^2$  a superfície do eletrodo foi novamente analisada. O carregamento de hidrogênio durante 50 minutos não promoveu alterações significativas na morfologia do eletrodo como mostra a Figura 54 (b). Ainda analisando a mesma Figura, foi possível verificar microtrincas que podem estar associadas ao processo de carregamento de hidrogênio.

A composição da superfície do eletrodo NiSS estimada pela análise de EDS permitiu verificar uma camada rica em níquel antes e após o carregamento de hidrogênio.



(a)



(b)

Figura 54 - Micrografia da superfície do eletrodo NiSS em um aumento de 3000x - antes (a) e depois (b) do ciclo de carregamento de hidrogênio

### 7.3.3 Análise superficial por difratometria de raios-X (DRX)

Com o objetivo de verificar a incorporação do hidrogênio na microestrutura cristalina do eletrodo NiSS antes e depois do ciclo de carregamento de hidrogênio foram realizados experimentos de difração por raios-X. A Figura 55 apresenta o difratograma do eletrodo NiSS antes do ciclo de carregamento de hidrogênio.

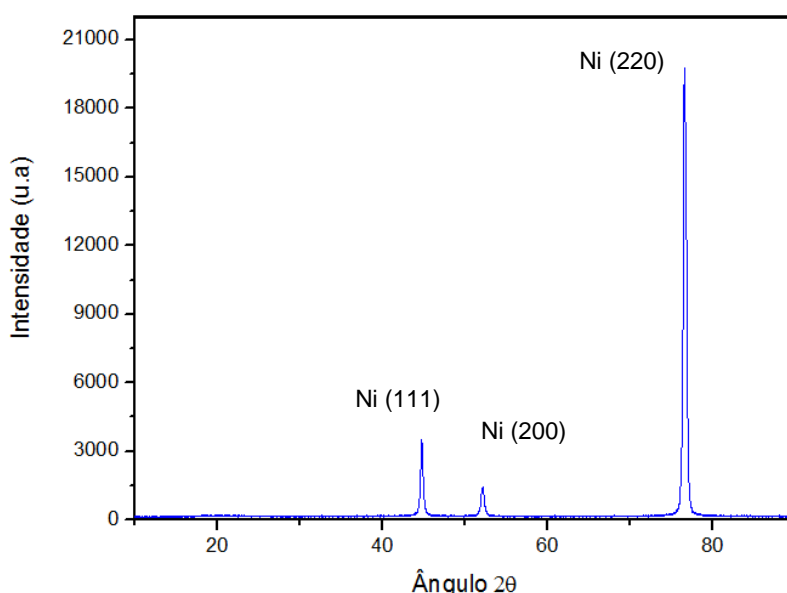


Figura 55 - Difratograma de raios-X antes do ciclo de carregamento de hidrogênio.

Os picos intensos presentes no difratograma acima são associados ao níquel metálico na fase cúbica de face centrada (CFC). O pico em  $2\theta$  igual a  $44,76^\circ$  é referente ao plano (111) do níquel, já o pico em  $2\theta$  igual a  $52,14^\circ$  está relacionado ao plano (200) e o plano (200) está indicado em  $2\theta$  igual a  $76,63^\circ$ . Estes picos estão coincidentes com a literatura [CHAO-QUN *et. al* 2007] .

Estes picos também foram observados nos difratogramas do eletrodo NiM316, no entanto a intensidade destes picos são diferentes, indicando que a cristalinidade do material obtido sobre o aço difere da obtida sobre o alumínio, apesar de apresentarem a mesma morfologia.

Para confirmar este fato, o diâmetro médio da partícula foi estimado pela equação de Scherrer [ABDEL-AAL *et al.*, 2007].

Os valores das partículas do eletrodo NiSS estão dispostos na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8 - Determinação aproximada do diâmetro médio das partículas segundo a lei de Scherrer para o eletrodo NiSS.

<b>2 <math>\theta</math></b>	<b>D(nm)</b>	<b>h k l</b>
<b>44,76</b>	79,29	111
<b>52,14</b>	52,56	200
<b>76,63</b>	40,33	220

Analisando a Tabela 8, foi possível observar que o tamanho de partícula para o eletrodo NiSS foi maior que o tamanho de partícula encontrado para o NiM316, indicando realmente uma microcristalinidade diferente entre os materiais, que esta associado ao processo de eletrodeposição em diferentes substratos.

Após o ciclo de carregamento de hidrogênio a superfície foi novamente submetida à análise por difratometria de raios-X, conforme mostra a Figura 56.

Os picos referentes aos planos (111), (200) e (220) do níquel metálico não sofreram deslocamentos. A única variação existente ocorreu na intensidade de cada pico. Os picos tiveram um aumento na intensidade, que pode estar relacionado com aumento da cristalinidade do material após o carregamento com hidrogênio.

Para comparação, foram estimados os diâmetros médios das partículas após o ciclo de carregamento em uma densidade de corrente catódica de 40 mA/cm<sup>2</sup>. A Tabela 9 apresenta os valores calculados para cada plano cristalográfico.

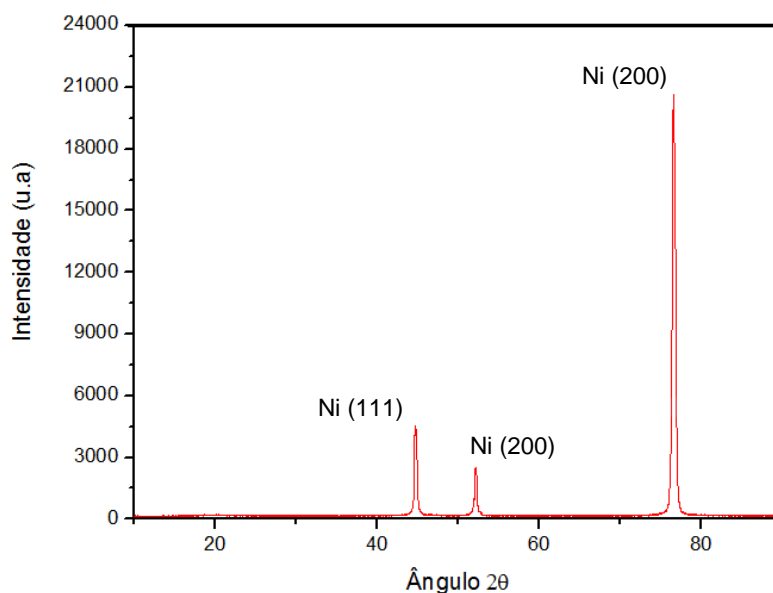


Figura 56 - Difratoograma de raios-X depois do ciclo de carregamento de hidrogênio

Tabela 9 - Determinação aproximada do diâmetro médio das partículas segundo a lei de Scherrer para o eletrodo NiSS.

2 $\theta$	d(nm)	h k l
<b>44,83</b>	80,75	111
<b>52,29</b>	64,54	200
<b>76,52</b>	49,55	220

Ao se comparar o diâmetro médio antes e depois dos sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio como mostra a Tabela 10, foi possível verificar um pequeno aumento em relação ao diâmetro médio da partícula do eletrodo NiSS após o ciclo de carregamento de hidrogênio. Novamente esse aumento pode estar associado a uma incorporação do hidrogênio na estrutura cúbica de face centrada na célula unitária do níquel metálico [TAVARES *et al*, 2002].

Tabela 10 – Comparação entre o diâmetro médio calculado antes e depois dos carregamentos com hidrogênio para o eletrodo NiSS.

<b>Antes</b>	<b>Depois</b>	
d(nm)	d(nm)	h k l
79,29	80,75	111
52,56	64,54	200
40,33	49,55	220

Comparando o eletrodo NiM316 com o eletrodo NiSS, foi possível observar um maior efeito do carregamento de hidrogênio no eletrodo NiM316, não apenas por este material ter sido submetido a uma maior carga de carregamento de hidrogênio, mas também por apresentar menor tamanho de partícula que o NiSS. Este fato pode ser um indicativo que o eletrodo de níquel possui uma maior sensibilidade em relação aos outros materiais analisados para ser utilizado como sensor de hidrogênio, pois possui um maior número de sítios reversíveis para interagir com o hidrogênio do que os outros materiais.

#### **7.4 Eletrodo da liga Níquel-Cobalto eletrodepositado em substrato de aço inoxidável AISI 316 (NiCoM316)**

##### **7.4.1 Comportamento eletroquímico do sistema antes e depois dos sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio.**

Assim como foi realizado nos eletrodos, M316 e NiM316, o eletrodo NiCoM316 também foi submetido a técnica eletroquímica de voltametria cíclica, permitindo assim determinar o conjunto de parâmetros que são úteis na avaliação do mesmo. Na Figura 57, são apresentados os voltamogramas cíclicos do eletrodo da liga níquel-cobalto (NiCoM316), antes e depois dos sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio nas três densidades de corrente catódicas (40, 60 e 80 mA/m<sup>2</sup>) para os três diferentes tempos; 10, 20 e 30 minutos.

Estes voltamogramas foram divididos em três regiões; (A), (B) e (C). Na primeira região do gráfico (I) denominada de (A) na varredura anódica

(esquerda → direita) que representa os potenciais -1,5 V e -0,25 V, foi possível observar um pico definido (a) em  $\approx -0,5$  V, que está atribuído à formação do  $\text{Co}^{+2}$  conforme a seguinte reação 28 abaixo: [TURY *et al.*, 2006], [DOLATI *et al.*, 2006]

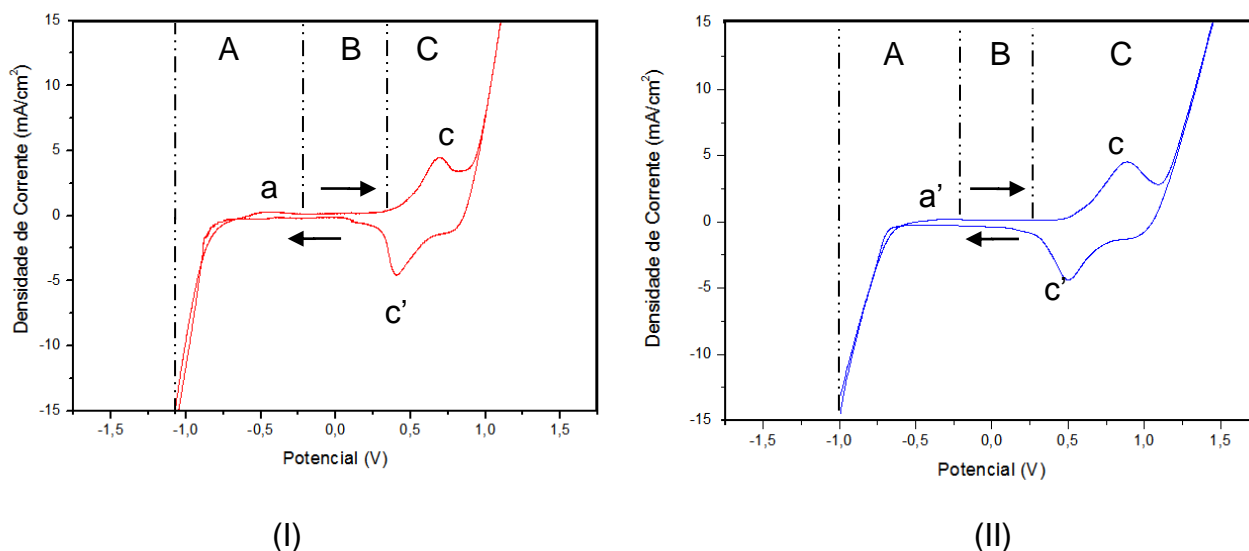
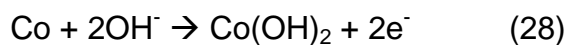


Figura 57 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo NiCoM316 em solução de 0,1 mol/L de NaOH e pH 13, antes (I) e depois (II) dos ciclos de carregamento de hidrogênio, entre potenciais -1,5 V a 1,5 V com velocidade de varredura igual 10mV/s.

Ainda na região (A), mas na varredura catódica, foi possível observar o desprendimento do gás hidrogênio (RDH), acompanhado pela adsorção deste na superfície do eletrodo. Já na região (B) não foi possível verificar qualquer resposta. Sendo esta região está associada à passivação do hidróxido  $\text{Co}(\text{OH})_2$  formado na região (A) na superfície do eletrodo. [METIKOS-HUKOVIC e BABIC, 2007]. Na região (C), que corresponde à faixa entre os potenciais 0,25V e 1,5V, foi possível observar um processo redox centrado em uma pico anódico (c) em  $\approx 0,75$ V. Neste pico (c), há a mudança do estado de oxidação de  $\text{Co}^{2+}$  para  $\text{Co}^{3+}$ , com a formação do oxihidróxido  $\text{CoOOH}$  conforme a seguinte reação 29 :[ELUMALAI *et al.*, 2001], [WHEN-JIA ZHOU *et al.*, 2008].





Simultaneamente à oxidação do  $\text{Co}^{2+}$  para  $\text{Co}^{3+}$ , observa-se na faixa de potenciais 0,75V a 1,0V um aumento da densidade de corrente, que está associado à reação de desprendimento de oxigênio na superfície deste eletrodo. Ainda na mesma região, mas na varredura catódica (direita → esquerda) foi possível observar um pico catódico (c'), que está relacionado à redução do  $\text{Co}^{3+}$  para  $\text{Co}^{2+}$ . [ELUMALAI *et al.*, 2001], [WEN-JIA ZHOU *et al.*, 2008].

Segundo LUPPI e colaboradores [2009], as ligas eletrodepositadas de níquel-cobalto apresentam boa resistência a corrosão, um baixo sobrepotencial de hidrogênio e uma alta estabilidade eletroquímica. Esta estabilidade eletroquímica pôde ser comprovada após sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio, realizando-se novamente uma voltametria cíclica conforme mostra a Figura 57 (II). Nesta figura foi possível verificar que as regiões (A), (B) e (C) permaneceram inalteradas.

A região (A) na parte anódica dos voltamogramas (I) e (II), como mostra a Figura 58, apresentou um pico referente à formação do  $\text{Co(OH)}_2$  em uma  $i_p$  de  $0,29 \text{ mA/cm}^2$  e  $0,23 \text{ mA/cm}^2$  com uma densidade de carga de aproximadamente  $164 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$  entre os potenciais -1,5 V e -0,25 V, com uma pequena variação no potencial. A região (B) também permaneceu inalterada.

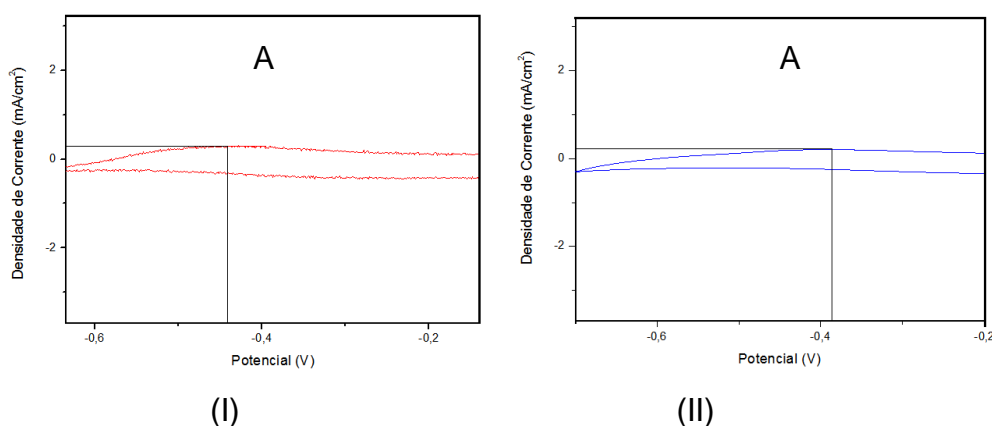


Figura 58 - Voltamograma cíclico do eletrodo NiCoM316 na região (A) em solução de 0,1 mol/L de NaOH e pH 13, antes (I) e depois (II) dos ciclos de carregamento de hidrogênio, entre potenciais -1,5 V a 1,5 V com velocidade de varredura igual 10mV/s.

A região (C) que está associada ao par redox  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  não sofreu alterações, apresentando entre os potenciais 0,25V e 1,5V uma densidade de carga anódica de aproximadamente  $1295 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  e uma densidade de carga catódica de aproximadamente  $1433 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , confirmando a estabilidade eletroquímica do eletrodo NiCoM316, como mostra Figura 59. A diferença na densidade de corrente para a oxidação do  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  para o  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  encontra-se relacionada à maior formação de óxidos/hidróxidos sob a superfície do eletrodo composto pela liga de níquel-cobalto, caracterizado pelo fato que esta liga possui um potencial eletroquímico inferior ao níquel eletrodepositado.

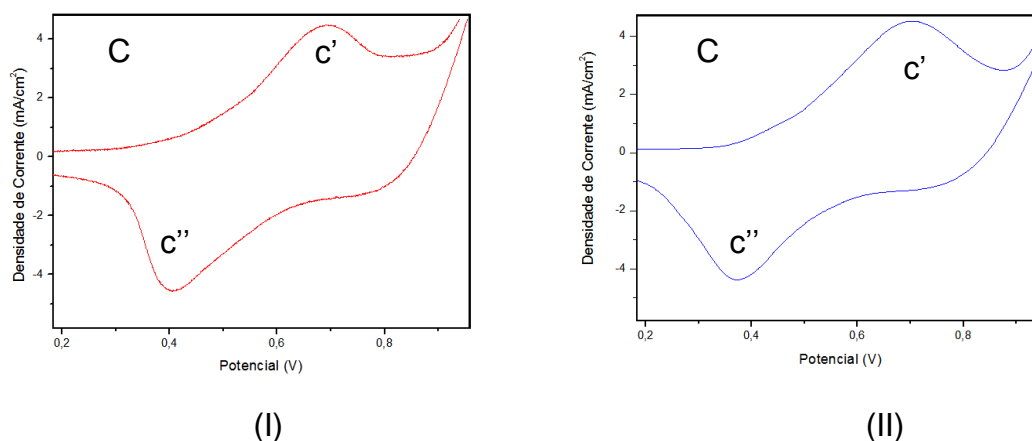


Figura 59 - Voltamograma cíclico do eletrodo NiCoM316 na região C em solução de 0,1 mol/L de NaOH e pH 13, antes (I) e depois (II) dos ciclos de carregamento de hidrogênio, entre potenciais -1,5 V a 1,5 V com velocidade de varredura igual 10mV/s.

#### 7.4.2 Variação no potencial de circuito aberto com carregamento de hidrogênio

Os experimentos de potencial de circuito aberto tiveram o objetivo de analisar os efeitos do hidrogênio sobre a superfície do material. Para verificar as condições iniciais do eletrodo, antes de cada carregamento de hidrogênio, foi realizado um ensaio de potencial de circuito aberto sendo denominado de ciclo 0. Logo em seguida o mesmo eletrodo NiCoM316 foi submetido ao ciclo de carregamento de hidrogênio nas densidades de corrente catódica de  $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$  Figura 60 (a),  $60 \text{ mA}/\text{cm}^2$  Figura 60 (b) e  $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$  Figura 60 (c)

durante 10 minutos, sendo intercalado com medidas de potencial de circuito aberto. Uma primeira análise das curvas obtidas a partir da Figura 60 (a) revelou que tanto o potencial de equilíbrio, como as variações de potencial apresentaram perfis semelhantes em ambos os eletrodos (NiM316 e NiCoM316). Na Figura 60 observa-se a variação do potencial de circuito aberto em relação ao tempo. Como citado no eletrodo NiM316, foi possível verificar uma tendência de estabilização para potenciais mais catódicos, ou seja, entre o primeiro ciclo e o último ciclo, indicando novamente que o hidrogênio reduzido na superfície do eletrodo promoveu alterações no eletrodo. Esta alteração para valores mais catódicos pode estar associada aos processos de adsorção e absorção na superfície já nos estágios iniciais.

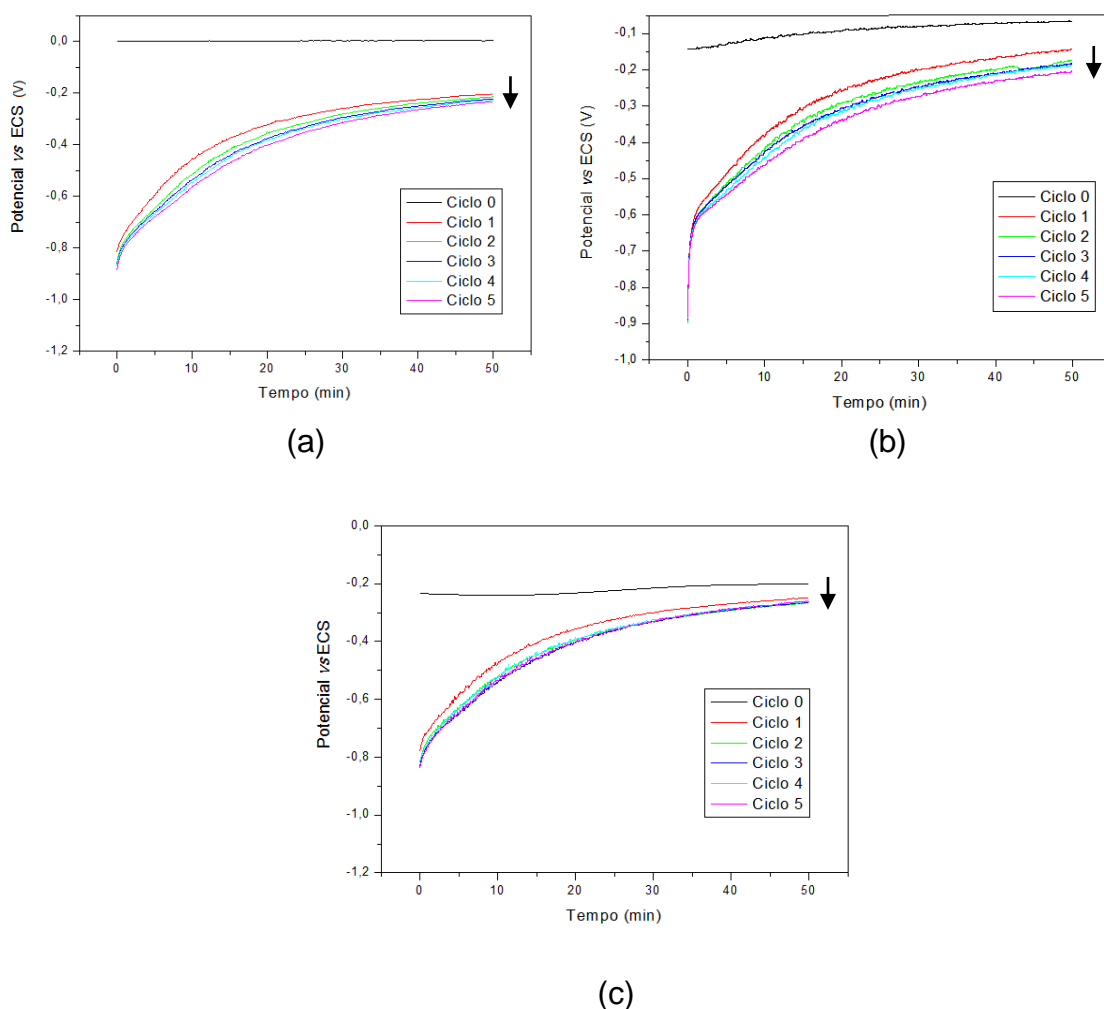


Figura 60 - Potencial de circuito aberto do eletrodo NiCoM316 em solução de NaOH 0,1 mol/L, com pH=13 a 22 °C, após cronopotenciometria de 10 minutos, sob densidades de correntes catódicas de (a) 40 mA/cm<sup>2</sup>, (b) 60 mA/cm<sup>2</sup> e (c) 80 mA/cm<sup>2</sup>.

Ao se comparar a Figura 60 (a), (b) e (c) que apresentam os valores de potencial de circuito aberto para cinco ciclos de carregamento de hidrogênio nas densidades de corrente catódica de (a) 40 mA/cm<sup>2</sup>, (b) 60 mA/cm<sup>2</sup> e (c) 80 mA/cm<sup>2</sup> após cronopotenciometria de 10 minutos, foi possível observar que novamente, independente da densidade de corrente catódica aplicada, o potencial nestas condições tende para valores mais catódicos. Esta tendência para valores mais catódicos dos potenciais de circuito aberto nas diferentes densidades de correntes catódicas pode estar associada a uma incorporação do hidrogênio nos interstícios octaédricos e tetraédricos do material e aos processos de adsorção/absorção do hidrogênio no material. [TAVARES *et al.*, 2002]. Com o aumento da densidade de corrente catódica, num mesmo tempo de carregamento houve uma diminuição na variação entre o ciclo 1 e o ciclo 5. Essa variação entre o ciclo 1 e o ciclo 5 nas três densidades de corrente catódica praticamente não se alterou, sendo  $\Delta=0,03$  V para densidade de corrente de 40 mA/cm<sup>2</sup>,  $\Delta=0,06$  V para densidade de corrente catódica de 60 mA/cm<sup>2</sup> e  $\Delta=0,03$  V para densidade de corrente catódica de 80mA/cm<sup>2</sup>. A baixa variação entre os potenciais de circuito aberto pode estar relacionada diretamente com a morfologia da superfície. O eletrodo NiCoM316 pode apresentar menos diversidade de defeitos na sua rede cristalina dificultando a difusibilidade do hidrogênio. Também foi possível observar que o potencial de equilíbrio (Ciclo 0) sofreu uma variação mais pronunciada após o primeiro ciclo de carregamento tendendo para valores mais catódicos, podendo indicar a fragilização do eletrodo.

Como foi apresentado na Figura 48 deste trabalho, o hidrogênio pode estar interagindo de duas formas na superfície do eletrodo NiCoM316 durante o carregamento de hidrogênio: por processos de absorção (químico) ou processos de adsorção (físico). As alterações nos valores de potencial de circuito aberto, como observado nos resultados obtidos pode estar associada com a absorção direta e indireta do hidrogênio nos defeitos da estrutura cristalina do eletrodo.

Independente da densidade de corrente catódica e do tempo de carregamento de hidrogênio, a Figura 61 apresenta a variação de potencial como visto anteriormente nos gráficos da Figura 60. É possível verificar que houve uma variação no potencial para valores mais catódicos entre o ciclo 1 e

o ciclo 5. Esta variação para potenciais mais catódicos novamente pode ser analisada pela equação de Nernst para a interface metal-solução.

$$E = E_o + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log_{10} \frac{H^{+oxid}}{H^{0red}} \quad \text{Eq. 04}$$

Conforme discutido para o eletrodo de níquel eletrodepositado, o potencial de circuito aberto medido (E) é determinado pelo ajuste dos íons do eletrólito na dupla camada elétrica. A aplicação de uma densidade de corrente catódica na superfície do eletrodo da liga níquel-cobalto promoveu o aumento da concentração de hidrogênio reduzido ( $H^0$ ). Sendo este aumento inversamente proporcional ao potencial de circuito aberto medido.

$$H^{0red} \uparrow \quad E \downarrow$$

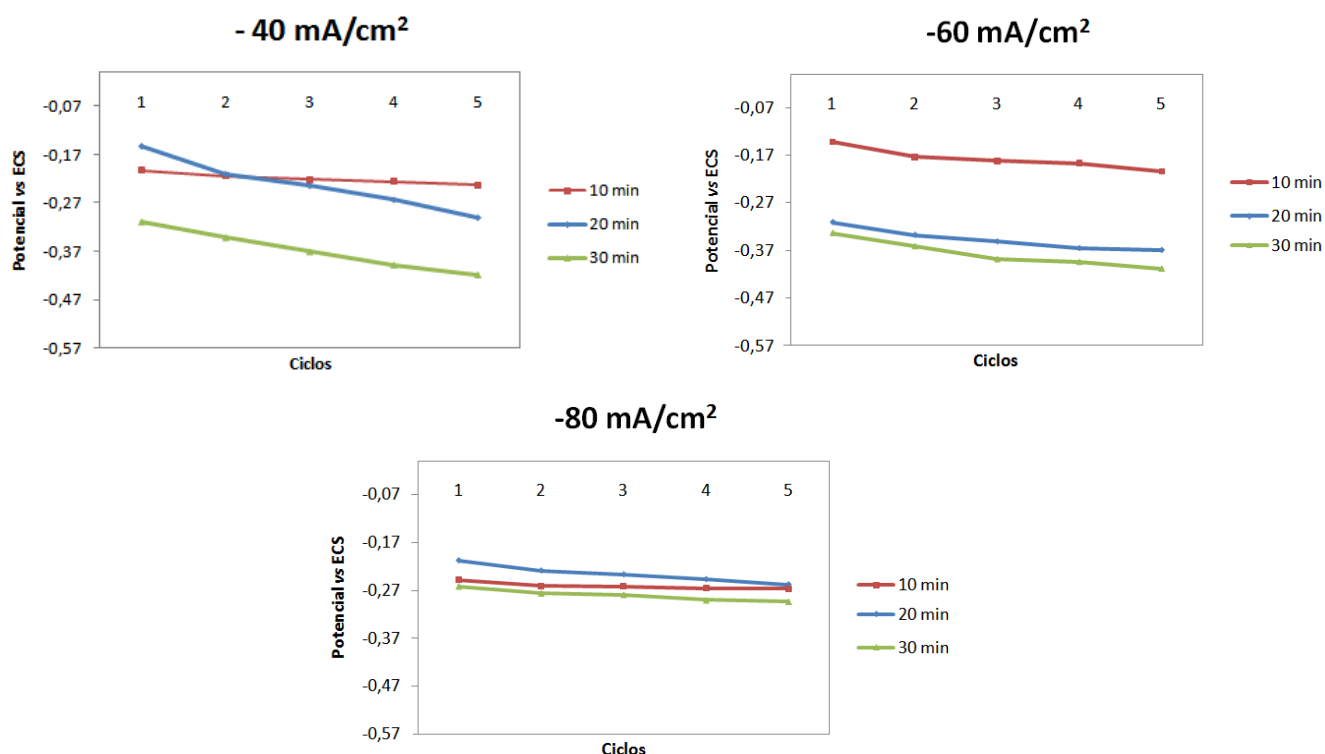


Figura 61 – Variação do potencial de circuito aberto (OCP) do eletrodo NiCoM316 em solução de NaOH 0,1 mol/L, com pH=13 a 22 °C.

Ainda analisando a Figura 61, nota-se que a menor variação de potenciais entre o ciclo 1 e o ciclo 5 nos três diferentes tempos de carregamento ocorreu na densidade de corrente catódica de  $40 \text{ mA/cm}^2$  no tempo de carregamento de 10 minutos. Essa variação está associada com a menor quantidade de hidrogênio gerada na superfície do eletrodo. A partir da densidade de corrente catódica de  $60 \text{ mA/cm}^2$  foi possível verificar que houve uma aumento na variação entre o primeiro ciclo e o ultimo ciclo durante os três tempos de carregamentos de hidrogênio .

Já na densidade de corrente catódica de  $80 \text{ mA/cm}^2$ , nos três tempos de carregamento, a variação entre o ciclo 1 e o ciclo 5 diminui indicando o processo de saturação com a utilização do mesmo eletrodo. Essa saturação pode estar associada com o tempo que não é suficiente para o hidrogênio seja removido, dificultando o retorno do potencial ao seu estado de equilíbrio. Analisando os três gráficos foi possível verificar que o eletrodo NiCoM316 apresenta pouca reversibilidade. Todos os ciclos nas três diferentes condições tendem para valores mais catódicos, indicando uma interação com o hidrogênio diferente do que ocorre no eletrodo de níquel eletrodepositado, onde os valores do ciclo 0 tendem para valores menos catódicos em decorrência da redução do óxido/hidróxido da superfície.

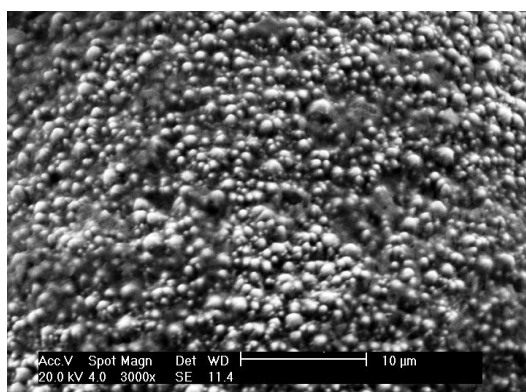
Comparando os resultados obtidos para esse sistema NiCoM316, com relação ao anterior obtido neste mesmo trabalho, pode se observar uma maior sensibilidade assim como uma maior reversibilidade para o eletrodo NiM316, demonstrando que a liga eletrodepositada de níquel-cobalto possui uma forte influência do cobalto sobre a confecção do eletrodo. Com 86% em massa de cobalto na liga, acredita-se que apesar da estabilidade eletroquímica deste elemento associada à liga, este também pode interferir no processo de sensibilidade ao hidrogênio.

Segundo LUPÍ e colaboradores [2009] as ligas de níquel-cobalto eletrodepositadas, com uma quantidade entre 70% e 90% em massa de cobalto apresentam um alto sobrepotencial de hidrogênio. Isso ocorre devido ao fato de as propriedades catalíticas de cobalto serem piores do que as propriedades do níquel. As melhores propriedades estariam em uma liga com concentrações entre 41% e 64%, onde o sinergismo entre as propriedades catalíticas do níquel e de cobalto seriam mais bem percebidos.

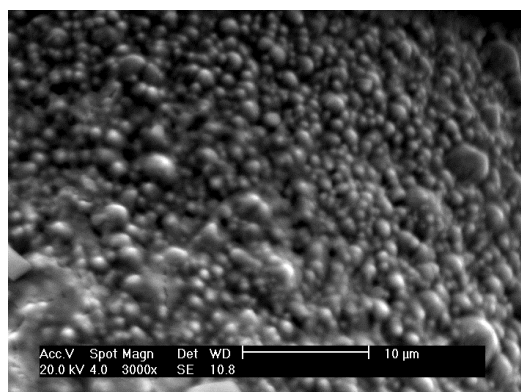
### 7.4.3 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Após o recobrimento realizado em um banho de Watts modificado, a superfície do eletrodo NiCoM316 foi submetida a análise por microscopia eletrônica de varredura. Este ensaio teve como objetivo verificar a morfologia e topografia da superfície do eletrodo. Conforme mostra a Figura 62 (a) foi possível confirmar que o processo de eletrodeposição promoveu o recobrimento completo da superfície gerando uma camada rica em cobalto e níquel. Esta camada de forma homogênea e com depósitos globulares permite concluir que a liga é regida pelo elemento cobalto.

[LUPI e PILONE, 2001] e [BURZINSKA e RUDNIK, 2000], sugerem que a microestrutura dos depósitos é dependente principalmente da composição do banho. Em um banho de Watts, a presença do elemento cobalto é capaz de gerar uma camada eletrodepositada com morfologia definida, onde os crescimentos globulares são claramente visíveis nas ligas obtidas.



(a)



(b)

Figura 62 - Micrografia da superfície do eletrodo NiCoM316 em um aumento de 3000x – antes (a) e depois (b) do ciclo de carregamento de hidrogênio.

A análise elementar por EDS permitiu concluir que houve uma maior concentração do elemento cobalto (Co). A partir deste ensaio foi possível determinar que esta superfície apresentou uma composição de cobalto e níquel.

Durante o processo de eletrodeposição, o cobalto, metal menos nobre, se deposita preferencialmente, indicando o caráter anômalo. Este processo é regido por quatro etapas:

- 1) O níquel metálico se depositado nos estágios iniciais;
- 2) O  $\text{Co}^{2+}$  é adsorvido sobre os depósitos de níquel
- 3) É iniciado o processo de deposição de Co;
- 4) Em uma menor velocidade níquel continua sendo depositado.

GÓMEZ [2005] e seu grupo de pesquisa obtiveram valores entre 77% - 83% de cobalto e 17% e 23% de níquel. LUPÍ e PASQUALI [2009] fixaram a concentração de níquel em 40 g/l e variaram a concentração de cobalto entre 0,1 g/L e 16 g/L. Como resultados obtiveram uma superfície variando entre 1,5 % de cobalto e 77,91% e 98,50% e 22,09 de níquel respectivamente. Essa variação foi atribuída ao caráter anômalo que a eletrodeposição de níquel-cobalto possui.

Após os sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio nas três diferentes densidades de corrente catódica ( $40 \text{ mA/cm}^2$ ,  $60 \text{ mA/cm}^2$  e  $80 \text{ mA/cm}^2$ ) nos três diferentes tempos (10, 20 e 30 min), a superfície foi novamente analisada. Está por sua vez, não apresentou alterações morfológicas conforme mostra a Figura 62 (b), permanecendo na forma globular em uma disposição regular na superfície.



### 7.3.5 Análise superficial por difratometria de raios-X (DRX)

A absorção de hidrogênio e as propriedades de adsorção dos compostos intermetálicos são extensivamente investigadas. Na pressão atmosférica, o hidreto de cobalto pode existir em duas formas distintas, na modificação hexagonal compacta (HC) em temperaturas até cerca de 450 °C, e em temperaturas mais elevadas onde é possível encontrar uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) estável. Estas por sua vez podem ser encontradas a pressão atmosférica e temperaturas mais baixas no estado metaestável [FEDOTOV *et al.*, 1999]. Com o objetivo de analisar a microestrutura cristalina da superfície do eletrodo e dos possíveis hidretos formados após todos os carregamentos de hidrogênio, o eletrodo NiCoM316 foi submetido a técnica de difratometria por raios-X antes e depois dos sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio.

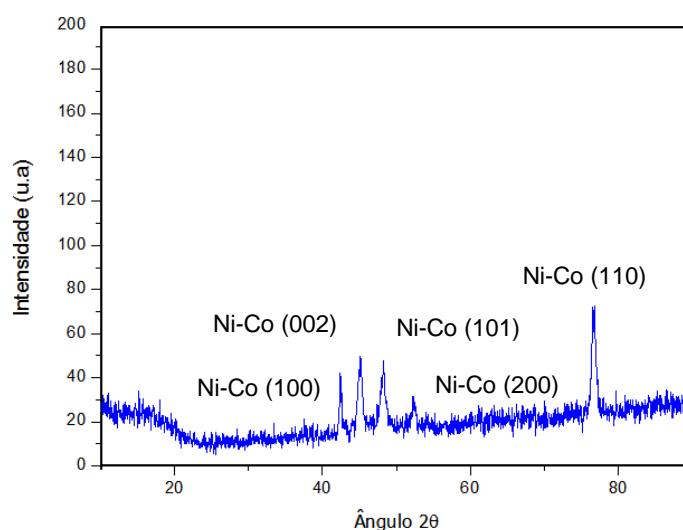


Figura 63 - Difratograma de raios-X do eletrodo NiCoM316 depois dos ciclos de carregamento de hidrogênio.

Analisando a Figura 63 acima foi possível verificar picos de difração relacionados à liga níquel-cobalto em uma estrutura mista. Os picos com baixa intensidade e mais largos em relação à meia altura definem que as partículas da liga níquel-cobalto são maiores em relação ao níquel eletrodepositado. O pico em  $2\theta$  igual a  $42,44^\circ$  é referente ao plano (100) com estrutura hexagonal

compacta (HC), já o pico em  $2\theta$  igual a 45,09 está relacionado ao plano (002) também com estrutura (HC), o plano (101) está definido em  $2\theta$  igual a 48,21 ° e o plano 110 em  $2\theta$  igual a 76,77°. O pico de difração no ângulo  $2\theta$  igual a 51,2, está relacionado a estrutura cúbica de face centrada. [GÓMEZ *et al.*, 2005], [JIANBAO LI *et al.*, 2005] e [TORRES *et al.*, 2007].

Vários autores como LIPINWANG e colaboradores [2004] e [GOLOODNITSKY *et al.*, 2002], determinaram que tanto a estrutura do cristal como a composição da fase, é dependente da quantidade em massa do cobalto. As ligas com uma quantidade em massa menor do que 49% de cobalto apresentaram uma estrutura cúbica de face centrada (CFC). Concluíram que com o aumento do teor de cobalto, há a mudança gradual de uma estrutura do tipo cúbica de face centrada para uma estrutura do tipo hexagonal compacta.

Novamente seguindo a lei de Scherrer [ABDEL-AAL *et al.*, 2007], foi determinado o diâmetro de médio das partículas em cada plano cristalográfico. A Tabela 11 abaixo define a orientação de cada cristal e o diâmetro médio das partículas da liga níquel-cobalto

Tabela 11. Determinação do diâmetro médio das partículas segundo a Lei de Scherrer para o eletrodo NiCoM316.

<b>2 <math>\theta</math></b>	<b>d(nm)</b>	<b>h k l</b>
<b>42,44</b>	9,38	100
<b>45,09</b>	11,56	002
<b>48,21</b>	8,26	101
<b>51,2</b>	17,83	200
<b>76,77</b>	9,65	220

Em geral, os depósitos com tamanhos de grão maiores são obtidos com o aumento da concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  no eletrólito. Com o aumento do teor de cobalto na liga, o tamanho médio dos cristais pode variar entre 13 e 19 nm na fase cúbica de face centrada (CFC), e entre 5 e 10 nm na fase hexagonal compacta. [ALIKARPUZ *et al.*, 2010].

A análise da Figura 64, que representa a superfície do eletrodo NiCoM316 após os sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio, permitiu verificar que os picos referentes aos depósitos Ni-Co (100), Ni-Co (002) e Ni-Co (101), Ni-Co(200) e Ni-Co (110) permaneceram inalterados com relação ao ângulo. [GÓMEZ *et al.*, 2005], [JIANBAO LI *et al.*, 2005] e [TORRES *et al.*, 2007].

Os picos com uma maior intensidade, relacionados a cada plano cristalográfico indicam que a microestrutura se tornou mais cristalina. Novamente, esse aumento nos picos, pode estar associado a uma possível redução dos óxidos/hidróxidos na superfície do eletrodo promovendo o aumento da cristalinidade da liga de níquel-cobalto. Através do mesmo difratograma não foi possível observar picos relacionados à formação de hidretos.

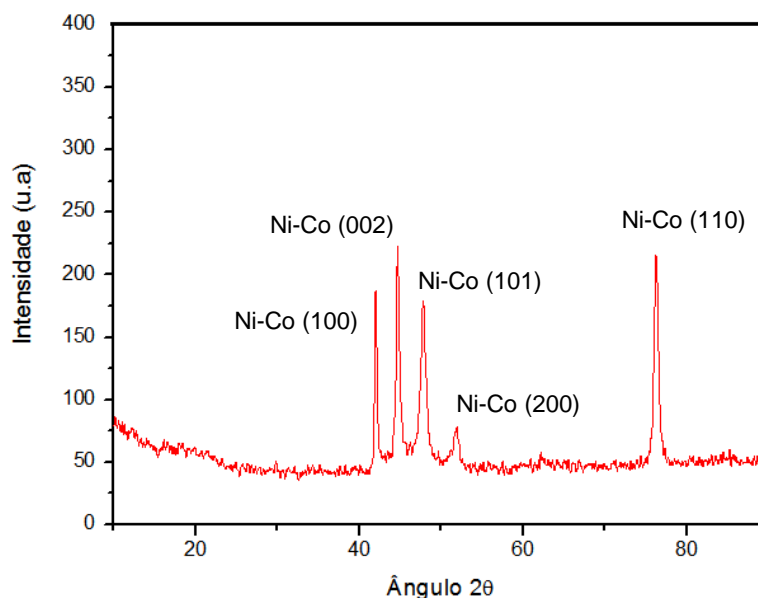


Figura 64 - Difratograma de raios-X do eletrodo NiCoM316 depois dos ciclos de carregamento de hidrogênio.

O aumento da intensidade relacionada a cada plano cristalográfico permitiu determinar uma possível variação nos tamanhos médios de grãos. Utilizando novamente a equação de Scherrer [ABDEL-AAL *et al.*, 2007], os diâmetros foram determinados como mostra a Tabela 12.

Tabela 12. Determinação do diâmetro médio das partículas segundo a Lei de Scherrer para o eletrodo NiCoM316.

<b>2θ</b>	<b>d(nm)</b>	<b>h k l</b>
<b>42,35</b>	14,51	100
<b>44,70</b>	26,28	002
<b>47,86</b>	12,36	101
<b>51,7</b>	25,47	200
<b>76,25</b>	21,02	110

A Tabela 12 apresenta um pequeno deslocamento não significativo dos ângulos 2θ em cada plano cristalográfico, que podem ser decorrentes do próprio ensaio. Comparando os diâmetros médios antes e depois dos sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio e ao se comparar a Tabela 11 e a Tabela 12, foi possível verificar um aumento em relação ao diâmetro médio calculado após todos os sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio conforme mostra a Tabela 13.

Tabela 13 – Comparação entre o diâmetro médio calculado antes e depois dos carregamentos com hidrogênio.

<b>Antes</b>	<b>Depois</b>	
<b>d(nm)</b>	<b>d(nm)</b>	<b>h k l</b>
9,38	14,51	100
11,56	26,28	002
8,26	12,36	101
17,83	25,47	200
9,65	21,02	110

A associação do aumento do diâmetro médio da partícula pode estar diretamente relacionada com os sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio. O hidrogênio gerado na superfície do eletrodo pode estar ocupando posições intersticiais octaédricas na estrutura hexagonal do cobalto. [TAVARES *et al.*, 2002]. [FEDOTOV *et al.*, 1999].

## 7.5 Ensaios de Permeação de Hidrogênio

Os ensaios de permeação de hidrogênio, utilizando a técnica de Devanathan-Stachurski foram realizados com o intuito de complementar os experimentos com os ciclos de carregamento de hidrogênio. Antes da realização destes testes de permeação de hidrogênio a malha de aço inoxidável AISI 316 e a chapa de aço inoxidável AISI 316 foram submetidos a um ciclo de carregamento de hidrogênio em uma densidade de corrente catódica de  $40 \text{ mA/cm}^2$  em um tempo de 50 minutos ( $5 \times 10 \text{ min}$ ), sendo intercalado com medidas de potencial de circuito aberto (OCP), confirmando a hipótese do substrato não interferir no processo de carregamento de hidrogênio. A utilização destas chapas se deve ao fato de a técnica de Devanathan-Stachurski [1962] empregar eletrólitos líquidos tanto no compartimento de geração, como no compartimento de detecção, o que poderia acarretar em resultados tendenciosos, já que haveria vazamento do eletrólito pela malha utilizada.

Estes ensaios de permeação de hidrogênio tiveram como objetivo estimar a sensibilidade e a permeabilidade do hidrogênio nos eletrodos. Para um determinado material ser adequado na utilização como sensor de hidrogênio, o mesmo precisa ser capaz de responder a baixos fluxos de hidrogênio, tendo como principal resposta, pequenas correntes. [GABRIELLI *et al.*, 2006]. Os fatores que mais influenciam na determinação de uma densidade de corrente de permeação crítica são: temperatura, tempo de exposição, e tipo do material.

A Figura 65 apresenta a curva de permeação típica para carregamento galvanostático na densidade de corrente de  $-40 \text{ mA/cm}^2$ . Os resultados obtidos foram expressos na forma de curvas de corrente que flui através do eletrodo em função do tempo. Observa-se que os eletrodos de níquel eletrodepositado e da liga de níquel-cobalto eletrodepositada obtiveram resposta ao hidrogênio no tempo de 27 minutos. Os dois eletrodos apresentaram uma ótima resposta em relação ao hidrogênio, com um tempo de detecção aceitável para utilização em campo.

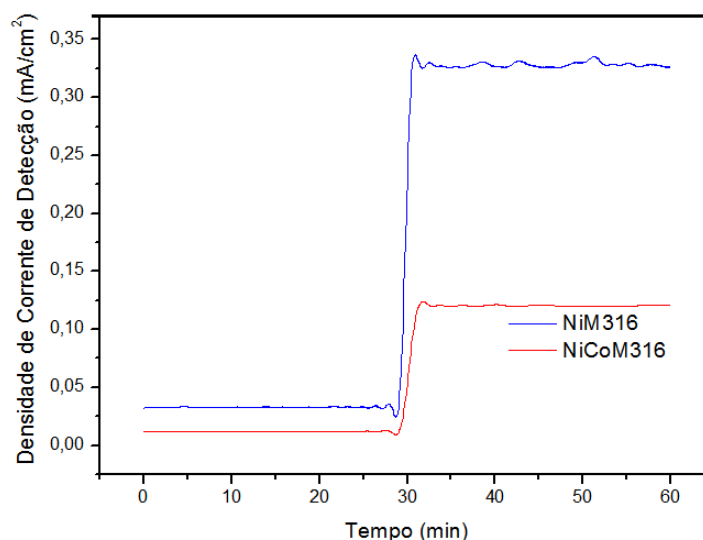


Figura 65 – Curva de Permeação de hidrogênio para os eletrodos NiM316 e NiCoM316, com aplicação de densidade de corrente catódica de 40 mA/cm<sup>2</sup>

Ainda analisando a Figura 65, a densidade de corrente de detecção encontrada para o eletrodo NiM316 foi 0,32 mA/cm<sup>2</sup> enquanto para o eletrodo NiCoM316 a densidade de corrente encontrada foi de 0,12 mA/cm<sup>2</sup>. Essa variação de corrente está associada à atividade dos eletrodos ao hidrogênio. O eletrodo de níquel eletrodepositado possui uma maior atividade ao hidrogênio se comparado ao eletrodo da liga de níquel-cobalto eletrodepositada. Quanto maior essa atividade, maior será o nível de hidrogênio adsorvido durante redução do mesmo na superfície, consequentemente maior será a corrente de detecção.

Segundo LUPI e colaboradores [2009], o sobrepotencial de hidrogênio é menor para o níquel eletrodepositado. A adição de cobalto no processo de eletrodeposição melhora a estabilidade eletroquímica da liga de níquel-cobalto eletropositada, porém diminuí as propriedades catalíticas do níquel, aumentando o sobrepotencial de hidrogênio da liga de níquel-cobalto.

A partir do registro de corrente, chamado de curva de permeação de hidrogênio (Figura 65), obteve-se as propriedades de interação dos eletrodos NiM316 e NiCoM316. A capacidade de um material metálico sólido conter o hidrogênio em solução sólida e a mobilidade deste elemento no interior da estrutura metálica pode ser avaliada através da determinação da cinética de permeação.

O objetivo do teste de permeação do hidrogênio como mostra na Figura 65 acima, foi à obtenção das propriedades físicas como: permeabilidade, solubilidade e coeficiente de difusão dos eletrodos NiM316 e NiCoM316.

Para medidas de permeação de hidrogênio sob o carregamento galvanostático, o coeficiente de difusão aparente ( $D_{ef}$ ) através de uma membrana de metal é normalmente calculado usando uma equação com base na segunda lei de Fick.[ZENG *et al.*, 2010]

$$D_{ef} = \frac{0,76xL^2}{\pi^2xt_d} \quad \text{Eq. 05}$$

Onde:

$D_{ef}$ : Coeficiente de Difusão

L: Espessura da membrana

$t_d$ : Tempo de detecção

A permeabilidade  $P$  é obtida a partir do produto entre o fluxo no estado estacionário e a espessura da membrana.

$$P = JHxL \quad \text{Eq. 06}$$

Já a solubilidade  $S$  é obtida indiretamente, pelo quociente entre a permeabilidade e a difusividade

$$S = \frac{P}{D} \quad \text{Eq. 07}$$

A partir da Figura 65 e utilizando as fórmulas acima, foram calculados os valores das propriedades físicas: Coeficiente de difusão, permeabilidade e solubilidade. Os resultados estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros de permeação de hidrogênio

<b>Eletrodos</b>	<b>Coeficiente de Difusão (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Permeabilidade (mol H.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Solubilidade (mol H. m<sup>-3</sup>)</b>
<b>NiM316</b>	$\approx 8,38 \times 10^{-12}$	$\approx 4,38 \times 10^{-11}$	$\approx 5,22$
<b>NiCoM316</b>	$\approx 2,97 \times 10^{-12}$	$\approx 1,68 \times 10^{-11}$	$\approx 5,65$

Analisando a Tabela 14, foi possível verificar que o eletrodo de níquel eletrodepositado apresentou as melhores propriedades em relação à liga de níquel-cobalto eletrodepositada. Isto porque, o coeficiente de difusão foi maior para o eletrodo NiM316 do que para o eletrodo NiCoM316. Como explicado anteriormente, essa diferença pode estar relacionada com a interação com o hidrogênio. O parâmetro de permeabilidade permite concluir que o eletrodo NiM316 “transportou” uma maior quantidade de hidrogênio. O transporte de hidrogênio é influenciado fortemente pela presença de aprisionadores de hidrogênio, tais como contornos de grão, discordâncias, e partículas não metálicas. Já o aumento da solubilidade é inversamente proporcional ao coeficiente de difusão ( $D_{ef}$ ), ou seja, quanto maior a quantidade de sítios microestruturais para a localização do hidrogênio, maior será a solubilidade. Estes locais (discordâncias, impurezas, lacunas e interfaces) podem agir como aprisionadores de hidrogênio, devido à probabilidade finita de deslocamento do hidrogênio na rede cristalina para estes aprisionadores e porque o tempo de residência do hidrogênio nestes locais é mais longo que num sítio normal de difusão.



## CAPÍTULO VIII

### CONCLUSÕES

A influência do hidrogênio foi observada no comportamento eletroquímico dos eletrodos de níquel eletrodepositado (NiM316) e da liga níquel-cobalto eletrodepositada (NiCoM316) em solução de hidróxido de sódio, alcançando assim os objetivos propostos nesta pesquisa.

De acordo com as características das curvas de potencial de circuito aberto (OCP) determinadas após sucessivos ciclos de carregamento, os eletrodos de níquel eletrodepositado e da liga níquel-cobalto eletrodepositada apresentaram variações no potencial como resposta ao hidrogênio reduzido catodicamente na superfície já nos estágios iniciais de carregamento.

A sensibilidade destes eletrodos foi constatada com a variação entre o primeiro e o último ciclo de carregamento de hidrogênio nas três densidades de corrente catódicas ( $40 \text{ mA/cm}^2$ ,  $60 \text{ mA/cm}^2$  e  $80 \text{ mA/cm}^2$ ), e nos três tempos de carregamento (10, 20 e 30 min). Esta sensibilidade foi mais evidenciada no eletrodo de níquel eletrodepositado ( $\Delta E=0,09 \text{ V}$ ), que apresentou uma maior variação entre o ciclo inicial e o ciclo final de carregamento em relação ao eletrodo da liga de níquel-cobalto ( $\Delta E=0,03 \text{ V}$ ). Além disso, o eletrodo de níquel eletrodepositado apresentou uma maior reversibilidade em relação à liga de níquel-cobalto, esta conclusão esta baseada na variação do potencial de equilíbrio no Ciclo 0. Para o eletrodo de níquel eletrodepositado os valores de potencial deslocaram-se para valores menos catódicos devido a redução do óxido/hidróxido, observada também pela técnica de voltametria cíclica, enquanto que para a liga de níquel-cobalto estes valores deslocaram-se para valores mais catódicos indicando a interação direta com a superfície do material. Ao longo do processo de carregamento de hidrogênio que ocorreu de forma seqüencial e utilizando o mesmo material, ambos os eletrodos apresentaram uma boa eficiência nas três densidades de corrente catódicas empregadas em relação à resposta ao processo de permeação do hidrogênio. Esta metodologia de desprendimento de hidrogênio na superfície do eletrodo se mostrou eficaz, onde houve a detecção do hidrogênio nos estágios iniciais

de incorporação/permeação e permitindo estudar os mecanismos de interação dos materiais com o hidrogênio.

Os resultados apresentados para a malha de aço inoxidável AISI 316, permitem concluir que o hidrogênio produzido catodicamente, não promoveu variações significativas no potencial de circuito aberto. A utilização de um eletrodo de níquel sem substrato corrobora com essa informação, indicando que este material teve o mesmo comportamento que o níquel eletrodepositado em aço inoxidável AISI 316 já nos estágios iniciais de interação com o hidrogênio.

Já as caracterizações morfológicas e de composição superficial dos eletrodos confirmou que os eletrodos de níquel eletrodepositado e da liga de níquel-cobalto não sofreram alterações relacionadas ao processo de carregamento de hidrogênio na superfície. A partir dos resultados de difratometria de raios-X, foi possível concluir que ambos os eletrodos foram sensíveis ao hidrogênio sem provocar mudanças microestruturais. A partir do diâmetro médio calculado antes e depois dos sucessivos ciclos de carregamento de hidrogênio foi possível verificar que o hidrogênio ficou menos retido no eletrodo de níquel eletrodepositado e sendo mais solubilizado na rede cristalina do eletrodo de níquel-cobalto, indicando uma maior reversibilidade para o eletrodo de níquel eletrodepositado.

Para corroborar com os ensaios realizados de carregamento de hidrogênio, foram realizados experimentos de permeação de hidrogênio utilizando a técnica de Devanathan-Stachurski. Os eletrodos de níquel eletrodepositado e da liga de níquel-cobalto eletrodepositado apresentaram tempos de detecção de hidrogênio semelhantes (27 minutos), confirmando a hipótese que estes materiais podem ser utilizados como matriz ativa em sensores de hidrogênio. O eletrodo de níquel eletrodepositado apresentou uma maior atividade ao hidrogênio em relação ao eletrodo da liga de níquel-cobalto eletrodepositada. Essa conclusão encontra-se sustentada na maior variação de corrente de permeação para o eletrodo de níquel eletrodepositado. A partir desta técnica eletroquímica foram calculados para os eletrodos de níquel eletrodepositado e da liga níquel-cobalto eletrodepositada; o coeficiente de difusão, a permeabilidade e a solubilidade em relação ao hidrogênio, onde o níquel eletrodepositado apresentou valores um pouco melhores em relação à

liga de níquel-cobalto em concordância com os experimentos eletroquímicos de carregamento de hidrogênio.

Desta forma, esta pesquisa sugere que o eletrodo a base de níquel eletrodepositado pode funcionar como um sensor eletroquímico para detectar o processo de permeação de hidrogênio em estruturas metálicas da indústria petroquímica, como dutos e vasos de processos de refino de petróleo. Sendo eficiente num grau aceitável de reversibilidade na detecção do hidrogênio. Além disso, a técnica de eletrodeposição é simples e as propriedades do níquel foram controladas para finalidade em questão.

## **CAPÍTULO IX**

### **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como proposta na continuação deste trabalho, pode se citar os seguintes itens:

- Análise dos mecanismos de interação do hidrogênio com o níquel eletrodepositado e a liga níquel eletrodepositada.
- Realizar carregamentos de hidrogênio em diferentes densidades de corrente catódica para promover uma análise mais aprofundada sobre os processos de reversibilidade.
- Utilizar a mesma metodologia, mas com densidades de corrente catódicas menores para determinar a melhor faixa de geração de hidrogênio para o processo de detecção utilizando a Célula de Devanathan-Stachurski.
- Utilizar a técnica de RMN para investigar os detalhes de ordem atômica em compostos metálicos, assim como estudar o armazenamento do hidrogênio na estrutura dos eletrodos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-AAL, MALEKZADEH, S.M., RASHAD, M.M., EL-MIDANY, A.A., EL-SHAL, H., Effect of synthesis conditions on preparation of nickel metal nanopowders via hydrothermal reduction technique, **Powder Technology**, v. 171, p. 63–68, Setembro, 2006.

ABOU-KRISHA. M. M, Electrochemical Studies of Zinc-Nickel Codeposition in Sulphate Bath , **Applied Surface Science**, v.252, n. 4, p. 1035-1048, Novembro, 2005.

ABREU, C.M., CRISTOBAL, M.J., MERINO, P., NOVOA, X.R., PENA, G., PÉREZ, C., Electrochemical behaviour of an AISI 304L stainless steel implanted with nitrogen, **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 6000–6007, Abril, 2008.

ABREU, C.M., CRISTOBAL, M.J., MERINO, P., NOVOA, X.R., PENA, G., PÉREZ, C., High frequency impedance spectroscopy study of passive films formed on AISI 316 stainless steel in alkaline medium, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 572, p. 335-345, Abril, 2004.

ADDACH, H., BERÇOT P., REZRAZI, M., TAKADOUM, J., Study of the electrochemical permeation of hydrogen in iron, **Corrosion Science**, v. 51, n. 12, p. 263–267, Dezembro, 2009.

AHN, J., G., HAI, H., T., KIM, D.,J., PARK, J., S., KIM, S., B., Direct synthesis of nickel powders from NiO slurry by hydrothermal hydrogen reduction process, **Hydrometallurgy**, v. 102, n 4, p. 101-104. Abril, 2010.

ALEIXO, L. M. “Voltametria: conceitos e técnicas”. 2003 Disponível em: [http://www.chemkeys.com/bra/ag/tda\\_8/vcet\\_14/vcet\\_14.htm](http://www.chemkeys.com/bra/ag/tda_8/vcet_14/vcet_14.htm). Acesso em 04 junho 2006.

ALI KARPUZ, HAKAN KOCKAR, MURSEL ALPER, The effect of different chemical compositions caused by the variation of deposition potential on properties of Ni–Co films, **Applied Surface Science**, v. 257, p. 3632-3635, Novembro, 2010.

AL-MANSOUR M., ALFANTAZI, A.M., EL-BOUJDAINI, M., Sulfide stress cracking resistance of API-X100 high strength low alloy steel, **Materials & Design**, v. 30, n. 10, p. 4088-4094, Maio, 2009.

ANP – Agência Nacional de Petróleo Gás e Biocombustíveis disponível em <http://www.anp.gov.br>.

AZEVEDO C., BEZERRA, P.S.A., ESTEVE, F., JOIA, C.J.B.M., MATTOS, O.R., Hydrogen permeation studied by electrochemical techniques, **Electrochimica Acta**, v. 4, p. 4431-4442, Janeiro, 1999.

AZEVEDO, C. R. F., Failure analysis of a crude oil pipeline, **Engineering Failure Analysis**, v. 14, n. 6, p. 978-994, Janeiro, 2007.

BAI, A., HU, C.C., Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel-cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry, **Electrochimica Acta**, v. 47, n.4, p. 3447- 3456, Março, 2002.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications**. Singapore: John Wiley & Sons, 1980.

BRASS, A. M., CHÊNE, J., Hydrogen uptake in 316L stainless steel: Consequences on the tensile properties, **Corrosion Science**, v. 48, n. 2, p. 3222–3242, Dezembro, 2006.

BRENNER, A.. “**Electrodeposition of alloys – Principles and Practice**” vol 1 e 2, Academic Press, New York, 1984.

BRONDEL, D.; EDWARDS, R.; HAYMAN, A.; HILL, D.; MEHTA, S.; SEMERAD, T. Corrosion in the Oil Industry. **Schlumberger**, 2007 disponível [www.slb.com/media/services/resources/oilfieldreview/ors94/0494/p04\\_18.pdf](http://www.slb.com/media/services/resources/oilfieldreview/ors94/0494/p04_18.pdf)

BURZINSKA, L., RUDNIK, E., The influence of electrolysis parameters on the composition and morphology of Co–Ni alloys, **Hydrometallurgy**, v. 54, p. 133-149, Setembro, 2000.

CALLISTER JR, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 7th. ed. USA: John Wiley & Sons, 2008.

CHAO-QUN, L., XIN-HAI, L., ZHI-XIN, W., HUA-JUN, G., Nickel electrodeposition from novel citrate bath. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 17, n. 6, p., 1300-1306, Dezembro, 2007.

CHALAFTRIS, G., **Evaluation of Aluminium-Based Coatings for Cadmium Replacement**, Cranfield, 2004, PhD Thesis (School of Applied Sciences), Cranfield.University.

CHIVOT, J., MENDOZA, L., MANSOUR, C., PAUPOURÉ, T., CASSIR, M., New insight in the behaviour of Co–H<sub>2</sub>O system at 25 - 150 °C, based on revised Pourbaix diagrams, **Corrosion Science**, v. 50, n. 1, p. 62-69, Janeiro, 2008.

CHOUDHURY, I.A., EL- BARADIE, M.A. Machinability of nickel-base super alloys: a general review, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 77, n.2, p.278-284, Agosto, 1999.

CORREA, A. LUIZ, BAPTISTA, W., FERREIRA, L. A., WET H<sub>2</sub>S AND CN-CORROSION CONTROL THROUGH ON-SITE POLYSULFIDE GENERATION, **6ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos – COTEQ**. Salvador,2002

CORREA, L.A. Process for metering hydrogen permeated in a metallurgical structure, and apparatus thereof, Patent, **File#CRI 005 United Stated Patent Office and International Application PCT/BR 00/00131**. Processo de Medição de Hidrogênio Permeado em Estrutura Metalúrgica e Aparelho Correspondente, **INPI PI9905430-2 (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) de 01/02/99**. 1999

DEVANATHAN, M.A.V., STACHURSKI Z., The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium, **The Royal Society**, v. 270, n. 1340, p. 90-102, 1962.

DIJKSMA, M. W., NOTTEN, P. H. L., Electrochemical Quartz Microbalance characterization of Ni(OH)<sub>2</sub> based thin film electrodes, **Electrochimica Acta**, v.51, p. 3609–3621, Outubro, 2005

DOLATI, A., SABABI, M., NOURI, E., GHORBANI, M., A study on the kinetic of the electrodeposited Co–Ni alloy thin films in sulfate solution, **Materials Chemistry and Physics**, v. 102, p. 118-124, Julho, 2006.

DOMIZZI, G., ANTERI, G., OVEJERO-GARCÍA J., Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels, **Corrosion Science**, v. 42, n. 2, p. 325-339, Maio, 2001.

DOMÍNGUEZ, M. A. C., RAMIREZ-MENESES, E., MONTIEL-PALMA A., TORRES, A. M., H., ROSALESC, H.D., Synthesis and electrochemical characterization of stabilized nickel nanoparticles, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 1664 – 1676, Janeiro, 2009.

DURNIE, WILLIAN, DE MARCO, ROLAND, KINSELLA, B. J. A., Harmonic analysis of carbon dioxide corrosion, **Corrosion Science**, v. 44, p. 1213–1221, Setembro, 2001.



EBRAHIMI. F, AHMED. Z, The Effect of Current Density on Properties of Electrodeposited Nanocrystalline Nickel , **Journal of Applied Electrochemistry**, v.33, nº 8, pp. 733-739, Março, 2003.

ELBOUJDAINI, M.; SASTRI, V. S.; RENIE, R. W. Field Measurement of Hydrogen in Sour Gás Pipelines. **Corrosion engineering**, v.50, n.8, p. 636-640, Julho, 1994.

ELHOUD, A. M., RENTON, N.C. DEANS, W.F., Hydrogen embrittlement of super duplex stainless steel in acid solution, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p. 6455-6464, Janeiro, 2010

ELUMALAI, P., VASAN, H.N., MUNICHANDRAIAH, N., Electrochemical studies of cobalt hydroxide - an additive for nickel electrodes, **Journal Power Sources**, v. 93, p. 201-208, Janeiro, 2001.

EZUGWU, E.O., WANG, Z.M., MACHADO A.R. The machinability of nickel-based alloys: a review, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 86, p. 1–16, Novembro, 1999.

FANG-CHEN, C. L., CHEN-QI, Y., ZHOU-LAN, Y., Electrochemical performance of multiphase nickel hydroxide, **Trans. Nonferrous Metals Society**, v. 17, p. 654-658, Junho, 2007

FEDOTOV, V., K., ANTONOV, V., E., ANTONOVA, T., E., BOKHENKOV, E, E., DORMER, B., GROSSE, G., WAGNER, F., E., E.L. Atomic ordering in the hcp cobalt hydrides and deuterides, **Journal Alloys and Compounds**, v. 291, p. 1-7, Maio, 1999.

FENG, Z., CHENG, X., DONG, C., XIAOGANG, L., Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott–Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy, **Corrosion Science**, v. 4, p. 345-367, Janeiro, 2010.

FONTANA, M. G. **CORROSION ENGINEERING**. 3th. ed. USA: Mc Graw Hill, 1986.

GABRIELLI, C., MAURIN, G., MIRKOVA, L., PERROT, H., TRIBOLLE, B., Transfer function analysis of hydrogen permeation through a metallic membrane in a Devanathan cell. I. Theory, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 590, p. 1-14, Janeiro, 2006.

GIOVÉDI, C., **Comportamento eletroquímico dos metais Co(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II) e Zn(II) na presença do ligante azoteto**, Tese, (USP), Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 1998.

GNIPER, S. F., MIKALDO, J. J., Patologias freqüentes em sistemas prediais hidráulicos e de gás combustível decorrentes de falhas no processo de produção do projeto. **X Simpósio Nacional de Sistemas Prediais**. Anais, 29-30 agosto de 2007, São Carlos.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois, 2003

GOODLET, G., FATY, S., CARDOSO, S., FREITAS, P. P., SIMÕES, A. M. P., FERREIRA, M. G. S., BELO, M.C., The electronic properties of sputtered chromium and iron oxide films, **Corrosion Science**, v. 46, p 479–1499, Setembro, 2004.

GOLODNITSKY, D., ROSENBERG, Y., ULUS, A. The role of anion additives in the electrodeposition of nickel-cobalt alloys from sulfamate electrolyte, **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 5, p. 2707- 2714, Janeiro, 2002.

GÓMEZ E. PAN, S., VALLÉS, E. Electrodeposition of Co–Ni and Co–Ni–Cu systems in sulphate–citrate médium, **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 3, p. 146–153, Abril, 2005.

GLOWACKA, A., SWIATNICKI W.A., Effect of hydrogen charging on the microstructure evolution of duplex stainless steel, **Materials Chemistry and Physics**, v. 81, p. 496–499, Janeiro, 2003.

HASSANI, SH., RAEISSI, K., AZZI, M., LI, D., GOLOZAR, M. A., SZPUNAR, J. A., Improving the corrosion and tribocorrosion resistance of Ni–Co nanocrystalline coatings in NaOH solution, **Corrosion Science**, Canada, v. 51, p. 2371–2379, Junho, 2009.

HERLACH D., KOTTLER C., WIDER T., MAIER K., Hydrogen embrittlement of metals, **Physica**, v. 289,290, p. 443 - 446, Julho, 2000.

HERMS, E., OLIVE, J.M., PUIGGALI, M., Hydrogen Embrittlement of 316L Type Stainless Steel, **Materials Science and Engineering A**, v. 272, pp. 279-283, Junho, 1999.

HILLIER, E.M.K., ROBINSON, M.J., Permeation measurements to study hydrogen uptake by steel electroplated with zinc–cobalt alloys, **Corrosion Science**, v. 48, n. 5, p. 1019–1035, Julho, 2005.

HIRONORI I., TAKAYANAGI, K., NAKANISHI, T., OSAKA, T Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, p. 274–280, Maio, 2007.

HOELZEL, M., DANILKIN, H., EHRENBURG, D.M., TOEBBENS, UDOVIC, T.J., FUESS, H., WIPF, H., Effects of High-Pressure Hydrogen Charging on the Structure of Austenitic Stainless Steels, **Materials Engineering A**, v. 384, pp. 255-261, Junho, 2004.

HOFFMANN, ALLAN C. H.. Sistema óptico endoscópico para inspeção geométrica da união soldada de dutos. **Boletim técnico da Produção de Petróleo**, v. 2, n 2, p.373-389, Maio, 2008.

HOLM. M, O'KEEFE. T. J, "Evaluation of Nickel Deposition by Electrochemical Impedance Spectroscopy", **Journal of Applied Electrochemistry**, v.30, n. 10, p. 1125-1132, Setembro, 2000.

HU, C.C., LIN-YY, C., WEN, T. C., Textural and electrochemical properties of Watts nickel-deposited titanium electrodes, **Materials Chemistry and Physics**, v. 44, p 233-238, Setembro, 1996.

JAMBO, H., C. M., **Desenvolvimento de sensor eletroquímico para detecção de hidrogênio**. Dissertação (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1995

JIANBAO LI, BO CHI, XIAOZHAN YANG, YANLI GONG, NING WANG, Deposition of Ni–Co by cyclic voltammetry method and its electrocatalytic properties for oxygen evolution reaction, **International Journal Hydrogen Energy**, v. 30, p. 29-34, Janeiro, 2005.

KAEFER, L., F., **Análise do comportamento eletroquímico de revestimentos de carvão de tungstênio cimentados obtido por aspersão térmica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia – PIPE), Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR, 2004.

KALU, E.E., NWOOGA, T.T., SRINIVASANB, V., WEIDNERB, J.W., Cyclic voltammetric studies of the effects of time and temperature of the capacitance of electrochemically deposited nickel hydroxide, **Journal of Power Sources**, v. 92, p. 163-167, Junho, 2001.

KARAYIANNI. H. S, PATERMARAKIS. G. S, PAPAIOANNOU. J. C, Impedance Spectroscopy Study of Nickel Electrodeposits, **Materials Letters**, v.53, nº 1-2, pp. 91-101, Janeiro, 2002.

KIM, M. S.; KIM, K. B. A study on the phase transformation of electrochemically precipitated nickel hydroxides using an electrochemical quartz crystal microbalance. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 2, p. 507-511, Janeiro, 1998.

KOMIYA, K., SHINZATO, Y., YUKAWA, H., MORINAGA, M., YAZUDAB I., Measurement of hydrogen permeability of pure Nb and its alloys by electrochemical method, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 404–406, p. 57–260, Dezembro, 2005.

KRSTAJIC, N.V., JOVIC, V.D., GAJIC-KRSTAJIC L.J., JOVIC, B.M., ANTOZZID, A.L., MARTELLID, G.N., Electrodeposition of Ni–Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 3676 – 3687, Junho, 2008.

KUPKA, M., STEPIEN, K., Hydrogen permeation in Fe-40 at.% Al alloy at different temperatures, **Corrosion Science**, v. 51, p. 699-702, Dezembro, 2008.

LIPING WANG, YAN GAO, QUNJI XUE, HUIWEN LIU, TAO XU, Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni–Co alloy deposits, **Applied surface science**, v. 242, p. 326-332, Agosto, 2004.

LUPI, C., DELL'ERA, A. PASQUALI, M., Nickel–cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 4, p. 2101 – 2106, Fevereiro, 2009.

LUPI, C., PILONE, D., Electrodeposition of nickel-cobalt alloys: The effect of process parameters on energy consumption, **Minerals Engineering**, v. 14, p. 1403-1410, Agosto, 2001.

LY-YUAN, Q., JIAN-SHE, L., QING, I., Effect of grain size on corrosion behavior of electrodeposited bulk nanocrystalline Ni, **Trans. Nonferrous Met. Soc.**, v. 20, p. 82-89, Setembro, 2009.

MALPASS, G., R., P., KALAJI, M., VENANCIO, E.,C., MOTHEO, A.,J., Electrodeposition of nickel on carbon felt, **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 27, p. 4933-4938, Outubro, 2004.

MAMAMI, S. C. **Study of hydrogen permeation and diffusion in steels: Predictive model for determination of desorbed hydrogen concentration**, Puerto Rico, 2005. Dissertação (MASTER OF SCIENCE) University of Puerto Rico.

MANSFELD, F., JEANJAQUET, S., and ROE, D.K., Barnacle Electrode Measurement System for hydrogen in steels, **Materials Performancem**, p. 35-8, Fevereiro, 1982.

MARINO, C. E. B., MASCARO, L. H., EIS characterization of a Ti-dental implant in artificial saliva media: dissolution process of the oxide barrier, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 568,p. 115-120, Julho, 2004

MARIANO, N.A., MUROLO, J.P., PEREIRA, V.F., PALLONE, A.S.N. TOMMASELLI, M.A.G., Laboratório de Hidrogênio PEMM/COPPE/UFRJ, Influência da taxa de resfriamento na corrosão em aço inoxidável fundido, **Revista Matéria**, vol.13, n.2, 2008.

MATEI, D. G., **Corrosion Generated Hydrogen Flux Measurements Using A Vacuum Gradient**, Calgary, 1999, Tese, The University of calgary.

METALS HANDBOOK., **Materials Characterization**, 9th ed.,vol 10, ASM Handbook Committee, EUA, 2004.

METALS HANDBOOK., **Failure Analysis and Prevention**, 9th ed.,vol 11, ASM Handbook Committee, EUA, 2004.

METIKOS-HUKOVIC, M.,BABIC, R., Passivation and corrosion behaviours of cobalt and cobalt–chromium–molybdenum alloy, **Corrosion Science**, v.49, p. 3570-3579, Abril 2007.

MAUL, A. M., CORRÊA, L. A., PONTE, H. A., New developments in atomic hydrogen permeation measurements using a bimetallic sensor: 2<sup>o</sup> International Conference on Fuel Cell Science, **Engineering and Technology**, 2004.

MERÇON, F., GUIMARÃES, P. I. C., MAINIER, F. B. Corrosão, um exemplo usual de fenômeno químico, **Química Nova**, 2004.

MISHRA, R., BALASUBRAMANIAN, R., Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel, **Corrosion Science**, v. 46, n. 3, p. 3019–3029, Julho, 2004.

MIRKOVA. L, MAURIN. G, MONEV. M. et al, Hydrogen Coevolution and Permeation in Nickel Electroplating, France, **Journal of Applied Electrochemistry**, v.33, nº 1, pp. 93-100, Outubro, 2003.

MOHANTY. U. S, TRIPATHY. B. C, SINGH. P. et al, “Effect of Cr<sup>3+</sup> on the Electrodeposition of Nickel from Acidic Sulfate Solutions, **Minerals Engineering**, v.15, nº 7, p. 531-537, Maio 2002.

MONEV. M, “Effect of the pH Value of the Hydrogenation Solution upon the Phase Transformation of Nickel into Nickel Hydrite”, **Electrochimica Acta**, v.46, n. 15, p.2373-2378, Janeiro, 2001.

MORRIS. D.R. e WAN, L.A. A solid state potentiometric sensor for monitoring hydrogen in commercial pipeline steel. **Corrosion engineering**, v. 51, n. 4, p. 301-311. Abril, 1995.

MUNFORD, M. L., SARTORELLI, M. L., PASA, A. A. . Morphology and Magnetic Properties of Co Thin Films Electrodeposited on Si. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, n. 5, p. C274, Janeiro, 2002.

NAGUMO, M. Function of Hydrogen in Embrittlement of High-strength Steels, **ISIJ International**, v.41, n. 6, p. 590–598, Dezembro, 2001.

NACE Standard MR0175, **Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Materials for Oil Field Equipment**, NACE International, Houston, TX, 2002.

NISHIMURA, R., INOUE, H., OKITSU, K., LATANISION, R. M., HUBLER, G. K., Hydrogen permeation behavior in pure nickel implanted with phosphorus, sulphur and their mixture, **Corrosion Science**, v. 49, p. 1478-195, Outubro, 2006

OLIVER, H. L. JOÃO, FILHO, S. G. B., Avaliação da Suscetibilidade de corrosão sob tensão (CST) em duto sujeito a movimentação de solo, **6ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos – COTEQ.**, 2002

OMWEG, G. M., FRANKEL G. S., BRUCE, W. A., RAMIREZ J. E., KOCH G., A standard controlling usage of welded high-strength, low-alloy , steels in sour environments is assessed, **Welding Research**, Maio, 2003.

ORIANI, R. A. Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels. **Berichte Der Bunsen Gesellschaft**. v. 76, n. 8, p. 848-857, 1993.

PAN, C., CHU, W.Y., LI, Z.B., LIANG, D.T., SU, Y.J., GAO, K.W., QIAO, L.J., Hydrogen Embrittlement Induced by Atomic Hydrogen and Hydrogen-induced Martensite in Type 304L Stainless Steel, **Materials Science and Engineering A**, v. 351, p. 293-298, Novembro, 2003.

PANNONI, F. D. **FUNDAMENTOS DA CORROSÃO**, 2005

PARVATHAVARTHINI, N.; SAROJA, S.; DAYAL, R. K.; KHATAK, H. S., Studies on Hydrogen Permeability of 2.25 % Cr-1%Mo Ferritic Steel: Correlation with Microstructure, **Journal of Nuclear Materials**, v.288, p. 187 – 196, Junho, 2001.



PRAKASH, U., PARVATHAVARTHINI, N., DAYAL, R. K., Effect of composition on hydrogen permeation in FeAl alloys, **Intermetallics**, v. 15, p. 17-19, Fevereiro. 2006.

PONCIANO, J. A. C. G. Estudo comparativo de soluções empregadas como oxidantes em ensaios de permeação de hidrogênio pela técnica de Devanathan, **6ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos – COTEQ**, 2002

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.

PROVAZI, K.; GIZ, M. J.; DALL'ANTONIA, L. H.; CÓRDOBA DE TORRESI, S. I. The effect of Cd, Co, and Zn as additives on nickel hydroxide opto-electrochemical behavior. **Journal of Power Sources**, v. 102, n. 1, p. 224-232, Fevereiro, 2001

REMIGIJUS, J., VALSIUNAS, I., JASULAITIENE, V., PAKSTAS, V., XRD studies of nickel hydride formation in alkaline solutions containing a promotor, **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 4239- 4243, Julho, 2002.

REMIGIJUS, J., SELSKIS, A., KADZIAUSKIENE, V., In situ X-ray diffraction investigation of nickel hydride formation during cathodic charging of Ni, **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 4239- 4243, Julho, 2002.

ROBERGE, P.R., KLASSENA, R.D., HABERECHTB, P.W., Atmospheric corrosivity modeling a review, **Materials and Design**, v.23, n. 3, p. 321- 330, Maio, 2002.

ROBIN, A. Comparative study of Nb, Nb-10W and Nb-16Ta-12W corrosion behavior in sodium hydroxide solutions. **Electrochimica Acta**, v.49, n.12, p 1915-1923, Junho, 2004

SANCHES, L. S., MARINO, C. E. B., MASCARO, L.H., Investigation of the codeposition of Fe and Mo from sulphate-citrate acid solutions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 439, p. 342-345, Janeiro, 2007.

SAN MARCHI, C., SOMERDAY, B.P., ROBINSON, S.L., Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 2, p. 100-116, Julho, 2006.

SANTOS, P, V., FILHO, G. T., Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos PT(111), PT(100) E PT(110), **Química Nova**, v.24, n. 6, Dezembro, 2001.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steels**. 2ª edição. Canadá. John Wiley and Sons. 1996.

SERNA, S., MARTINEZ, H., LÓPEZ, S.Y., GONZÁLES-RODRÍGUEZ, J.G., ALBARRÁN, J.L., Electrochemical technique applied to evaluate the hydrogen permeability in microalloyed steels, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p. 1333 – 1338, Agosto 2002.

SHEDD, B. K. U.S Geological Survey Minerals Yearbook 2006 – COBALT, USGS, Abril, 2008.

SHI, L., SUN, C., LIU, W., Electrodeposited nickel–cobalt composite coating containing MoS<sub>2</sub>, **Applied Surface Science**, v. 254, p. 6880–6885, Maio, 2008.

SILVA, P.R. **Estudo de aplicação de técnica eletroquímica para monitoramento da corrosão em unidades de craqueamento catalítico fluido**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 193p, 2002.

SILVA, A. G.S.G ; PONTE, H. A. ; PASHCHUK, A. ; MARINO, C. E. B., **The study of Electrochemical Behavior of the Nb/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> System for Hydrogen Sensor**. EUROMAT 2007, 2007.

SONAVANE, A. C., INAMDAR, A. I., SHINDE, P. S., DESHMUK, H. P., PATIL, R. S., PATIL, P. S., Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 489, p. 667–673, Setembro, 2009.

SONG, K. D., KIM, K. B., HO HAN, S., LEE, H. K., A study on effect of hydrogen reduction reaction on the initial stage of Ni electrodeposition using EQCM, **Electrochemistry Communications**, v. 5, p. 460–466, Junho, 2003.

RICHARDSON, J. T. SCATES, R., TWIGG, M. V., X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen, **Applied Catalysis A: General**, v. 246, p. 137–150, Dezembro, 2003.

ROZENAK, P., BERGMAN, R., X-ray phase analysis of martensitic transformations in austenitic stainless steels electrochemically charged with hydrogen, **Materials Science and Engineering A**, v. 437, n. 5, p. 366–378, Julho, 2006

TAVARES, S. S. M., MIRAGLIA, S., FRUCHART D., SANTOS, D. S. X-ray diffraction and scanning electron microscopic characterization of electrolytically hydrogenated nickel and palladium, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 347, p. 105–109, Junho, 2002.

TAVARES, S. S. M., MIRAGLIA, S., LAFUENTE, A., FRUCHART, D., Thermomagnetic analysis of hydrogenated nickel, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 242–245, p. 898–900, Junho, 2002.

TEUS, S.M., SHYVANYUK, V.N., GAVRILJUK, V.G., Hydrogen-induced  $\gamma \rightarrow \epsilon$  transformation and the role of  $\epsilon$ -martensite in hydrogen embrittlement of austenitic steels, **Materials Science and Engineering A**, v. 497, p. 290–294, Julho, 2008.

TORRES-PLATA, M. TORRES-HUERTA, A.M. DOMINGUEZ-CRESPO, M.A., ARCE-ESTRADA, E.M., RAMIREZ-RODRIGUEZ, C., Electrochemical performance of crystalline Ni–Co–Mo–Fe electrodes obtained by mechanical alloying on the oxygen evolution reaction, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 4142-4152, Julho, 2007

TSAY, L.W., CHI, M.Y., WU Y.F., WU, J.K., LIN D.-Y., Hydrogen embrittlement susceptibility and permeability of two ultra-high strength steels, **Corrosion Science**, v. 48, n. 8, p. 1926-1938, Agosto, 2005.

TSUKUDA, N., ITOH, K., MORIOKA, N., OHKUBO H., KURAMOTO, E., In situ measurement of lattice parameter change on Pd and Ni during cathodic hydrogen charging, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 293–295, p. 174–177, Setembro, 1999.

TURY, B., VARSANYL, M., ROY, S., Ni–Co alloys plated by pulse currents, **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 6713-6717, Janeiro, 2006.

VILCHENSKI, M. C., SILVA, G. C., BENEDETTI, A. V., SUMODJO, P. T. A., Electrodeposition of Co and Co-Fe Films on Platinum and on Copper Substrates, **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 21, n. 1, p. 33-47, Outubro, 2003.

YÉPEZ, O.; BÁEZ, V. e VERA, J.R. A new concept for hydrogen permeation monitoring, **Corrosion 99**, paper n. 228, NACE INTERNATIONAL. 1999.

YAEDU, A. E. ; D'OLIVEIRA, A.S. C. M. SILVA, P. S. C. P. Influence of dilution on microstructure and mechanical properties of a cobalt-based alloy deposited by Plasma Transferred Arc welding. **International Congress on Advanced Materials and Processes**, 2002.

YAMAKAWA, K., EGE, M., LUDESCHER, B., HIRSCHER M., KRONMULLER, H., Hydrogen permeability measurement through Pd, Ni and Fe membranes, **Journal of alloys an compounds**, v. 321, p. 17-23, Janero, 2001.

YU G., ZHANG, X., DU, Y., Research of Electrochemical sensors for in-situ determining hydrogen in steels, **J. Mater. Sci. Technolog.**, v. 16, n. 3, Julho, 1999.

ZAJEC, B., NEMANI, V., Determination of parameters in surface limited hydrogen permeation through metal membrane, **Journal of Membrane Science**, v. 280, n. 2 , p. 335-342, Janeiro, 2006.

ZAKROCZYMSKI, T., OWCZAREK, E., Electrochemical investigation of hydrogen absorption in a duplex stainless steel, **Acta Macterialia**, v.50, p. 2701-2713, Março, 2002.

ZAKROCZYMSKI, T., Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals, **Electrochimica Acta**, v. 51, n 11,15, p. 2261-2266, Setembro, 2008.

ZENG, Y., NOEL, J.J., NORTON, P.R., SHOESMIT, D.W., Hydrogen transport through thin titanium oxides, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.649, p. 277-285, Julho, 2010.

ZHANG. Y, YOSHIHARA. S, Cathodic Stripping Voltametry of Nickel on Boron-Doped Diamond, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.573, pp. 237-331, Outubro, 2004.

ZHANG, T., CHU, W.Y., GAO, K. W., QIAO, L.J., Study of correlation between hydrogen-induced stress and hydrogen Embrittlement, **Materials Science and Engineering A**, v.347, p. 291- 299, Novembre, 2003.

ZHAO, M., LIU, M., ATRENS, A., SHAN, Y.Y. YANG, K., Effect of applied stress and microstructure on sulfide stress cracking resistance of pipeline steels subject to hydrogen sulfide, **Materials Science and Engineering A**, v. 478, n. 2, p. 43-47, Maio. 2007.

WEN-JIA ZHOU, DAN DAN ZHAO, MAO-WEN XU, CAI-LING XU, HU-LIN LI., Effects of the electrodeposition potential and temperature on the electrochemical capacitance behavior of ordered mesoporous cobalt hydroxide films, **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 4, p. 7210-7219, Maio. 2008